

Title	ウラン(V)化合物の合成と磁気的性質とに関する研究
Author(s)	藤, 堅正
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/409
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

# ウラン(V)化合物の合成と 磁気的性質とに関する研究



堅

藤



## ウラン(V)化合物の合成と 磁気的性質とに関する研究

昭和54年

堅 正

藤

### 梗 概

アクチニド系列は、その研究の歴史が比較的浅く、また実験上の種々の困難のた め、未知の部分が多い。しかし、Th,U,Pu など原子力の基礎となる元素を含む 系列であり、その体系化は単に化学的興味ばかりでなく、取分け核燃料工学に対し て重要な意味を持つ。

本研究は以上の様な背景に基づき,アクチニド化合物を特徴づけている 5f 電子の挙動を解明するために,5価のウラン(基底電子配置[Rn]5f<sup>1</sup>)化合物を合成して,その物性(特に磁気的性質)の測定と解釈を試みたものである。

本論文は、6つの章によって構成され、

第1章では、本研究の目的・意義について述べると共に、本実験の主対象である 磁性について、その一般論を略記し、併せてクラマース縮重系の磁化率についても 触れた。

第2章では、UCl<sub>s</sub>の合成とその磁化率および ESR 測定結果を示し、O<sub>b</sub> 対称結 晶場効果とスピン軌道相互作用にC<sub>w</sub>対称歪を考慮することによって、これらの実 測値および電子スペクトルを説明し得ることを述べた。

第3章では、UCl<sub>s</sub>・tcac(tcac:trichloroacrylylchloride)の合成とその磁化率 および ESR 測定結果を示し、結晶場の $C_w$ 対称歪に対して、第2章と同様の考察 を行うことによって、これらの実測値と電子スペクトルを説明し得ることを示した。

第4章では、UCl<sub>5</sub>・tpp(tpp:triphenylphosphine)と〔U<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>・tpa〕Cl(tpa: triphenylarsine)の合成法を示し、又その磁化率および ESR 測定結果から何れも 遊離基の形成が推定されることを述べた。

第5章では、磁気的に興味深いペロブスカイト構造を持つ混合酸化物、MUO。 (M:Li, Na, K, Rb)が、二酸化ウランと炭酸アルカリを加熱することによって 生成されることを示し、又その磁性に関し、反強磁性的超交換相互作用を考えるこ

1

とによって、磁化率および ESR 測定結果の解釈を試みた。

第6章では、本研究の総括を行い、併せて今後の研究の発展方向に言及した。

## 目

次

第	1	章	緒		論	· ·	1
		第	1 節	緒		言	1
		第	2 節	磁		性	3
第	2	章	UC	1, D	合成と破	後化率および ESR	10
		第	1 節	序			10
		第	2 節	UC	い。の合成	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	
			2-2-1	1	試	薬	12
			2-2-2	2	実	☆ 験	12
		第	3 節	磁化	と率およ	び ESRの測定とその結果	13
			2 - 3 - 1	1	測	定	13
			2-3-2	2	実 験	結 果	14
		第	4 節	考		<u>条</u>	
			2-4-1		<i>O<sub>h</sub></i> 結晶	場パラメータとスピン軌道結合定数の決定	
			2 - 4 - 2	2	C <sub>20</sub> 歪の	)考察	
		第	5 節	結	İ	<u>-</u>	
第	3	章	UC	1 <sub>5</sub> •1	t <b>cac</b> の合	·成と磁化率および ESR	
		第	1節	序·			33
		第	2 節	UC	Cl <sub>s</sub> •tcac	の合成と分析結果	35
			3-2-1	I	試	莱	
			3-2-2	2	実	験	
		第	3節	磁イ	と率およ	び ESR の測定とその結果	
			3-3-1	l	測	定	37
			3-3-2	2	実験	結 果	
		第	4 節	考		察······	
		第	5 節	結		<u></u>	45

第 4	章		UCl <sub>s</sub> •1	tppと〔	U,CI	。tpa〕Clの合成と磁化率および ESR	47
	第	1 節	序				
	第	2節	UC	l₅•tpp	२ (	U <sub>2</sub> C1 <sub>。・tpa</sub> 〕C1の合成と分析結果	47
		4 - 2	2 — 1	試		莱	
		4 - 2	2-2	実		<b>験</b>	
	第	3節	磁	化率およ	びE	SRの測定とその結果	50
		4 – 3	5 — 1	測		定	
		4 – 3	5-2	実験	結	果	
	第	4 節	考		察 -		53
	第	5節	結		論		59
第 5	章		MUO,	(M:L	i, N	a, K, Rb ) の合成と磁化率および ESR -	60
	第	1節	序				60
	第	2 節	М	JO, の名	う成と	分析結果	
		5-2	2 — 1	試		薬	61
		5 — 2	2-2	実		験	
	第	3節	磁	化率およ	:び F	SRの測定とその結果	
		5 — 3	3 — 1	測		定	66
		5 — 3	3-2	実験	結	果	
	第	;4 節	考		察		
	第	5節	結		論		
第。	5章	2	総	括…			
			謝	辞			
			参 考	文 献	••••		94
			発表論	文およて	び学会	会講演	

### 第1章 緒 論

### 第1節緒 言

アクチニド元素は、Seaborgによって第2希土類元素として位置付けられて以来 30年と、その研究の歴史が浅く、化学的に未開拓の分野であるため非常に興味が 持たれるばかりでなく、原子力の立場からすれば、Th,U,Puと言った核分裂性 物質が含まれていることから、アクチニド系列の研究は、核燃料工学の基礎の一端 を担うものとして極めて重要である。

ところが、殆どすべてのアクチニド元素は強い放射性核種であり、又その化学的 毒性も著しく、更にTh,U,Puを除けば僅かの量しか実験に供することができな い。この様な実験上の厳しい障害のために、アクチニドの研究においては限られた 実験量で、より多くの物理的および化学的性質に関する知見を得ること、更にその 本性に対するより深い洞察が要求される。

アクチニド・イオンの電子状態は、スペクトル測定によって求められており、<sup>10</sup> +3以上の酸化状態では、ランタニド・イオンと同様に、すべて *f*<sup>n</sup> 配置をとるこ とが知られている。しかし、同じ *f*<sup>n</sup> 配置でも、5*f* と*4f* とではその性質は著し く異なり、ランタニドの 4*f* 電子が、外側にある*s* 電子や*b* 電子の遮蔽効果によっ て結晶場の影響を殆ど受けないのに対し、アクチニドにおいては、5*f* 電子に対す る外部場の作用に関し、その遮幣効果は小さいことが特徴である。このことが、安 定な高い酸化状態の存在と言うアクチニドの特異性および 5*f* 電子の挙動に対する 配位子の強い影響の原因となっている。その結果、アクチニド化合物では一般に、 結晶場による分裂が電子間反発やスピン軌道相互作用と同程度になるため、その分 光学的および磁気的測定において、かなり複雑な結果が現われることになる。更に、 中心金属イオンの回りの構造が低い対称性を持つ場合が多く、これが測定結果を一 層複雑化している。

-1-

そこで、先に述べた実験上の困難が比較的少いウランを用い、特に、基底電子配 置 [R<sub>n</sub>]5f<sup>1</sup>を持つ5価ウランの錯体について、種々の物性を調べることは、アク チニド化合物の体系化への方向として最も重要と考えられる 5f 電子の挙動を知る 上で、極めて有用であり興味深いことである。上に述べた様に、U(V)は基底電子配 置が [R<sub>n</sub>]5f<sup>1</sup>であるため、分光学的に非常に単純であるばかりでなく、他の酸化 状態 (例えば、U(W)錯体では、スクエア・アンチプリズム又はドデカヘドロン対称 結晶場が一般的である)に比べ、その結晶場の対称性の高いものが多く、殆どの場 合、正八面体或は僅かに歪んだ正八面体対称を持つ。このため、分光学的性質や磁 気的性質と、スピン軌道相互作用および結晶場効果との関係の定量的取扱いが、比 較的容易であることが期待される。

ウランに関する研究は、その浅い歴史と実験上の困難にも拘らず、おそらく他の 金属元素と同じ程多くの報告が既に成されている。しかしながら、5価ウランに関 する研究は、上記の分光学的および磁気的な重要性にも拘らず、J(V)固有の著しい 不均化(disproportionation)および容易な酸化の傾向と言う異常な不安定性のため に、他の酸化状態(II, IV, VI)に比較すれば殆ど報告されていないと言える。

U(V)化合物の最初の報告は、おそらく 1873 年の Cronander<sup>20</sup> による UCl<sub>5</sub>・PCl<sub>5</sub> と 1874 年 Roscoe<sup>30</sup> の見出した UCl<sub>5</sub> とであり、又溶液中の U(V)イオンに関しては、 ウラニル溶液の還元の際に観察される第1のポーラログラフ波が UO<sup>\*</sup> イオンの生成 によるとする Herasymenko の報告 (1928 年)<sup>40</sup> が最初であろう。しかし、後者は 当時全く受け入れられず、UO<sup>\*</sup> イオンの存在の確認は、1940 年代後半の Heal<sup>50</sup> および Harris ら<sup>60</sup> の報告を待たねばならなかった。その後 1950 年代から幾つかの U(V)化合物、例えば、ハロゲン化物、UX<sup>7,80</sup> やその附加化合物、UX<sub>5</sub>・L<sup>9~11)</sup>或は六 ハロゲン化ウラン・アニオンの塩、MUX<sup>9,12,130</sup> や酸塩化物の塩、M<sub>2</sub>UOX<sup>14~160</sup> 等更 にアルコキサイド、U(OR)<sup>170</sup> とその塩化物やアルカリウラネート、MUO<sup>18~220</sup> 等 が合成され、相継いで報告されてきた。その間 1969 年には、それ迄の研究を網羅 した U(V)の化学に関する総説が Selbin ら<sup>230</sup> によって報告されている。

-2-

これらの報告には、分光学的および磁気的性質に関するものも含まれており、中 でも電子スペクトルの帰属や定量的解釈の報告が幾つか見られることは、f<sup>1</sup> 配置 の取扱い易さを反映している。一方 ESR 測定では、一般に |g|=1.0~1.2<sup>9,24)</sup>(塩 化物についての値。フッ化物および臭化物についてはそれぞれ 0.7~0.8<sup>25)</sup> および ~1.2<sup>16)</sup>)の非常にブロードな単一シグナルの得られることが報告されているが、例 外的に、五塩化ウランの或種の附加化合物において、ほゞ自由電子のg 値 (2.0023) を持つ非常にシャープな ESR シグナル (線幅 2 ~ 40 Gauss) が観測された。<sup>26,27)</sup> また、磁化率の報告は、アルカリウラネートの場合<sup>22)</sup> を除いて殆ど室温における測 定或は液体窒素温度以上での測定のみであり、その実験データが不十分であると共 に、その定量的解釈に関する報告は Kemmler-Sack ら<sup>21)</sup> のものを除いて全く行われ ていないのが現状である。従って、U(V)化合物に関する研究の進展を促す一つの方 法として、その磁気的測定データの蓄積と解釈が嘱望される。

この様な状況に立脚して、本研究では幾つかのU(V)化合物を合成し、室温より液体へリウム温度或は約2K迄の温度範囲で磁化率測定を行うと共に、室温と液体窒素温度でESR測定を行い、その解釈を試みた。

#### 第2節磁性

U(V)化合物の様な不対電子を持つ物質には、そのスピンおよび軌道角運動量に基 づく永久磁気モーメントがあり、これが外部磁場の方向に配向をとる傾向を示すと ともに、磁気双極子間に相互作用があると互に特定の方向に整列しようとする。後 者の整列エネルギーが比較的小さい物質では、その磁化率は1-1式で表わされる。

$$\chi_m = \frac{N \,\mu_{eff}}{3 \,k \,(T - \Theta)} + \alpha \quad \dots \quad (1 - 1)$$

ここで、N、 $\mu_{eff}$ , k, T,  $\Theta$  はそれぞれ磁気モーメントの数(アボガドロ数), 有効磁気モーメント、ボルツマン定数、絶対温度、磁気相互作用によるワイス定数 であり、右辺第2項はVan VleckのT.I.P.(temperature independent

-3-

paramagnetism)項である。尚,右辺第1項は所謂キュリー・ワイス則を示すもの であり,磁気相互作用のない場合にはΘ=0となってキュリー則になる。そこで, μ<sub>eff</sub>, Θおよびαをパラメータとして,1-1式によって磁化率の実測値を再現 することができれば,現象論的にはその磁性を説明できたことになるが,先に述べ た様に,5f電子の挙動に関する知見を得るという立場から,化学結合と関連づけ て磁性を説明することが望まれる。また,磁性を詳しく考察する場合,1-1式の 様な現象論的な磁気双極子模型には限界がある。そこで,量子力学に基づく磁化率 の解釈が必要となる。

他方,磁気的相互作用がある程度強い場合,即ち,相互作用の強さが測定温度領 域の熱エネルギーに匹敵する場合には,相互作用をワイス定数で補正できなくなり, 比較的高い温度領域を除いて,磁化率は1-1式と著しく異なる。この様な場合, 磁化率は,個々の物質に対して相互作用の及ぶ範囲に応じた磁気モデルを立てて求 めねばならない。この様な相互作用の取扱いに関しては,第5章で述べる。ここで は,Van Vleck<sup>280</sup>によって示された,量子力学に基づく常磁性磁化率の一般原理を 以下に示す。

磁気的に希釈された状態,即ち磁性イオン間の磁気的相互作用が無視される物質 に関して,個々の磁性イオンに外部磁場を作用させた場合,この系の持つ1モル当 りの平均エネルギーは,1-2式で表わされる。

$$W_m = \frac{N \Sigma W_i \cdot \exp(-W_i/kT)}{\Sigma \exp(-W_i/kT)} \quad \dots \quad (1-2)$$

但し、Wiはi番目の準位のエネルギー、Nはアボガドロ数、kはボルツマン定数、 そしてTは絶対温度である。また、Jはエネルギー準位に関する総和を表わすと共 に、或るエネルギー準位に縮退がある場合には、縮退した各状態に関する総和をも 意味している。

Van Vleck<sup>28)</sup> に従えば, *i* 番目の状態のエネルギーは、1-3式で示す様に、外 部磁場Hのべき級数で展開され得る。

- 4 -

 $W_i = W_i^0 + W_i^T H + W_i^T H^2 + \cdots + \cdots$  (1-3)

ここで, W<sup>0</sup>は零磁場におけるエネルギー, また, W<sup>I</sup> およびW<sup>II</sup> は外部磁場による 1次および2次摂動エネルギーの係数, 即ち, 1次および2次ゼーマン係数をそれ ぞれ表わしている。

磁化は,外部磁場に対するエネルギーの変化であるから, *i*番目の状態に関する 磁化は1-4式で表わせる。

更に、ボルツマン分布則により、この様な系の平均磁化は1-5式となる。

$$M = \frac{N \Sigma M_i \cdot \exp(-W_i/kT)}{\Sigma \exp(-W_i/kT)} \quad \dots \quad (1-5)$$

非摂動エネルギーに比べて摂動エネルギーは小さいと考えて,摂動エネルギーによる指数関数を級数展開し,Hに関して,2次以上の高次の項を無視すると1-6式 は1-7式となる。

 $exp(-W_{i}/kT) = \{1 - W_{i}^{I}H/kT\} exp(-W_{i}^{0}/kT) \dots (1 - 7)$ 1 - 4 と 1 - 7 式を 1 - 5 式に代入すると、平均磁化は 1 - 8 式で表わせる。

$$M = \frac{N\sum_{i} \{-W_{i}^{I} - 2W_{i}^{II}H\} \{1 - W_{i}^{I}H/kT\} \cdot \exp(-W_{i}^{0}/kT)}{\sum \exp(-W_{i}^{0}/kT)} \dots \dots \dots \dots \dots (1 - 8)$$

但し、先に述べた様に、分子においては $H^{n}(n \ge 2)$ の項を無視し、また、分母においては摂動エネルギーの項を無視した。

外部磁場は、零磁場の準位W<sup>®</sup>に対する摂動に過ぎないと仮定すると、1次摂動では、同じエネルギーW<sup>®</sup>を持つ縮退準位群は磁場によって分裂するが、その重心は不

-5-

変であると考えてよい。即ち, ∑W<sup>I</sup>=0となる。従って, 平均磁化を表わす1-8 式は1-9式に書き換えられる。

この1-9式を磁場Hで除して, モル磁化率(1-10式)を求めると, 所謂 Van Vleck の磁化率の式となる。

$$\chi_{m} = \frac{N\sum_{i} [(W_{i}^{I})^{2}/kT - 2W_{i}^{II}] \cdot \exp(-W_{i}^{0}/kT)}{\sum_{i} \exp(-W_{i}^{0}/kT)} \dots (1 - 10)$$

尚, 1次および2次ゼーマン係数は,磁気モーメント演算子(L+2S)を用いて, 摂動論により1-11式および1-12式で表わせる。

$$\mathbf{W}_{i}^{\mathrm{I}} = \langle i | \vec{\mathbf{L}} + 2\vec{\mathbf{S}} | i \rangle \beta \qquad (1 - 11)$$

$$W_{i}^{\Pi} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle i | \vec{L} + 2\vec{S} | j \rangle|^{2} \beta^{2}}{W_{i}^{0} - W_{j}^{0}} \quad \dots \quad (1 - 12)$$

但し、 $\beta$ はボーア磁子( $\beta = eti/2mc$ )であり、 $\langle i | および | i \rangle$ は、この様な系の *i* 番目の波動関数をDirac の「ブラ」および「ケット」<sup>29)</sup>を用いて表わしたもので ある。

さて、本研究で取扱う磁性イオンはU(V)であり、これは先に述べた様に、基底電 子配置 [R<sub>n</sub>]5f<sup>1</sup>を持つため、外部磁場による摂動がない場合には各準位が少くと も二重縮退 (クラマース二重縮退)である。そこで、クラマース・イオンの磁化率 の計算に1-10 式を用いる場合について考えてみる。

先ず, 1-10 式の分子において, 1次ゼーマンおよび2次ゼーマン係数に関す。 る項をそれぞれ1-13 式および1-14 式と呼ぶことにする。

- 6 -

図 1 - 1 (A)に示す様な非縮退系について、 $Z^{I}$ および $Z^{II}$ はそれぞれ 1 - 13 A 式および 1 - 14 A 式となる。

$$Z^{i} = \frac{\beta^{2}}{kT} \left\{ \left| < \psi_{1} | \vec{H} | \psi_{1} > \right|^{2} \cdot \exp\left(-W_{1}^{0}/kT\right) + \left| < \psi_{2} | \vec{H} | \psi_{2} > \right|^{2} \cdot \exp\left(-W_{2}^{0}/kT\right) \right\}$$

$$Z^{II} = \frac{2\beta^2}{W_2^0 - W_1^0} |\langle \psi_1 | \vec{H} | \psi_2 \rangle|^2 \{ \exp(-W_1^0 / kT) - \exp(-W_2^0 / kT) \} \cdots (1 - 14 A)$$

式中, $\vec{H} = \vec{L} + 2\vec{S}$ である。一方,図1 - 1(B)に示す系,即ち,縮退系において,  $Z^{I}$ は1 - 13 A式と同じで,有限値となるが,1 - 14 式は無限大となる。この様な ことが許されないのは明らかである。



図 1-1 エネルギー準位図  

$$<\psi_i |\vec{a}|\psi_i>=0, <\psi_i |\vec{a}|\psi_i>=\alpha$$
  
 $E_2 = W_2^0 + \alpha; |\varphi_2>=\frac{1}{2}(|\psi_1>+|\psi_2>)$   
 $E_1 = W_1^0 - \alpha; ||\varphi_1>=\frac{1}{2}(|\psi_1>-|\psi_2>)$ 

そこで、図1-1(B)と(C)に示した様に、縮退している2つの状態間に、適当な或る相互作用( $\vec{a}$ )を仮定してその縮退を解くと、固有値 $E_i$ 、固有関数 $|q_i>$ で表わされる準位と、 $E_2$ および $|q_2>$ で表わされる準位に分裂する。従って、図1-1(C)の系において1-13式および1-14式は、1-13C式および1-14C式となる。

$$\frac{\beta^{2}}{kT} \{ |<\varphi_{1}|\vec{H}|\varphi_{1}>|^{2} \cdot \exp(-\frac{W_{1}^{0}-\alpha}{kT}) + |<\varphi_{2}|\vec{H}|\varphi_{2}>|^{2} \cdot \exp(-\frac{W_{2}^{0}+\alpha}{kT}) \}$$

$$-\frac{\beta^{2}}{\alpha} |<\varphi_{1}|\vec{H}|\varphi_{2}>|^{2} \cdot \exp(-\frac{W_{1}^{0}-\alpha}{kT}) \cdot \{ \exp(-\frac{2\alpha}{kT}) - 1 \} \dots (1 - 14 \text{ C})$$

$$-7 -$$

 $\vec{a}$ は、1-14式が無限大となる不合理を回避するために、任意に仮定した作用であるから、ここで1-13 C式および1-14 C式において、 $\alpha = 0$ の極限値を求める。 尚、図1-1(C)の系における $\vec{L} + 2\vec{S}$ の行列要素は、

$$Z^{I} = \lim_{\alpha \to 0} (1 - 13 \text{ C}) = -\frac{\beta^{2}}{kT} \left\{ \frac{1}{2} |\langle \psi_{1} | \vec{H} | \psi_{1} \rangle|^{2} + \frac{1}{2} |\langle \psi_{2} | \vec{H} | \psi_{2} \rangle|^{2} + \langle \psi_{1} | \vec{H} | \psi_{1} \rangle \right.$$
  
$$\langle \psi_{2} | \vec{H} | \psi_{2} \rangle + 2 |\langle \psi_{1} | \vec{H} | \psi_{2} \rangle|^{2} \cdot \exp(-W_{1}^{0}/kT) \quad \dots \quad (1 - 13 \text{ B})$$

$$Z^{I} + Z^{II} = \frac{\beta^{2}}{kT} \sum_{i} \sum_{j} |\langle \psi_{i} | \vec{H} | \psi_{j} \rangle|^{2} \cdot \exp(-W^{0}/kT) \quad \dots \quad (1 - 15)$$

当然のことであるが、1-15式は、図1-1(B)に示した系、即ち二重縮退準位に対 する1-13式と1-14式の和に等しい。四重縮退準位に対しても、同様の手順に よって1-15式の関係が得られる。

縮退のある系に対する1-10式の応用に際し、以上の結果を考慮して、基底、第 1励起および第2励起準位より磁化率を求めると、1-16式となる。

$$\begin{split} \chi_{m} &= \frac{N\beta^{2}}{kT} \frac{\Sigma |\langle \psi_{0} | \vec{H} | \psi_{0} \rangle|^{2} + \Sigma |\langle \psi_{1} | \vec{H} | \psi_{1} \rangle|^{2} \cdot \exp(-E_{1}/kT) + \Sigma |\langle \psi_{2} | \vec{H} | \psi_{2} \rangle|^{2} \cdot \exp(-E_{2}/kT)}{n_{0} + n_{1} \cdot \exp(-E_{1}/kT) + n_{2} \cdot \exp(-E_{2}/kT)} \\ &+ 2N\beta^{2} \{ \frac{\Sigma |\langle \psi_{0} | \vec{H} | \psi_{1} \rangle|^{2} (1 - \exp(-E_{1}/kT))}{E_{1}} + \frac{\Sigma |\langle \psi_{0} | \vec{H} | \psi_{2} \rangle|^{2} (1 - \exp(-E_{2}/kT))}{E_{2}} \\ &+ \frac{\Sigma |\langle \psi_{1} | \vec{H} | \psi_{2} \rangle|^{2} (\exp(-E_{1}/kT) - \exp(-E_{2}/kT))}{E_{2}} \} / \{ n_{0} + n_{1} \cdot \exp(-E_{1}/kT) + n_{2} \cdot \exp(-E_{1}/kT) \} \\ &+ n_{2} \cdot \exp(-E_{2}/kT) \} \dots (1 - 16) \end{split}$$

但し, 1-16式において, 右下の添字(0,1および2)はそれぞれ基底, 第1励起

### 第 2 章 UCl₅の合成と磁化率および ESR

### 第1節 序

UC1<sub>s</sub>は、UC1<sub>4</sub>の合成に際し、副生成物として生じることが古くから知られてお り、既に 1874 年にRoscoe<sup>30</sup> によって、その存在が確認されている。しかし、UC1<sub>s</sub> は熱に対して非常に不安定であり、100  $^{\circ}$ 以下でも、2 - 1 式に示す熱分解反応を 起こし、250  $^{\circ}$ に至っては急激な熱分解を示す<sup>300</sup>。また、高真空中 120  $^{\circ}$  150  $^{\circ}$ に おいて、2 - 2 式に示す不均化反応 (disproportionation)を生じる<sup>230</sup>。更に、湿気 や酸素に対しても非常に敏感であり、例えば、水蒸気分圧を 0.007 torr 以下<sup>310</sup> に 保たなければ、直ちに 2 - 3 式の反応が起こるといわれている<sup>320</sup>。

 $2 \text{UCl}_{5} \rightarrow 2 \text{UCl}_{4} + \text{Cl}_{2} \uparrow \cdots (2-1)$ 

 $2UCl_{5} \rightarrow UCl_{4} + UCl_{5} \uparrow \cdots (2-2)$ 

 $2 \text{UCl}_{5} + 2 \text{H}_{2}\text{O} \rightarrow \text{UCl}_{4} + \text{UO}_{2}\text{Cl}_{2} + 4 \text{HCl} \cdots (2-3)$ 

従って, UCl<sub>s</sub>の合成とその取扱いに際し, この様な著しい不安定さが大きな障害 となるため, 高収率かつ純粋な状態でUCl<sub>s</sub>を得る合成法は, その存在の確認から 約70年後の1943~4年に至って初めて確立された<sup>33)</sup>。

UC1<sub>s</sub>の結晶構造については、Smithら<sup>80</sup> およびMüllerら<sup>84)</sup> によるX線回折の報 告がある。Smithらは、酸化ウラン(UO<sub>s</sub>またはU<sub>s</sub>O<sub>s</sub>)と四塩化炭素との液相反 応によって合成したUC1<sub>s</sub>に関する報告であり、その結晶構造は単斜晶(a=7.99Å, b=10.69Å, c=8.48Å,  $\beta=91.5$ °)である。この結晶中で、塩素は最密立方 格子状に配列し、ウランは、塩素によって形成された正八面体空孔の1/5を占めて いる。更に、ウランを中心に持つ正八面体2個が、1本の稜を共有して、図2-1 に示した様に、二量体構造を形成している<sup>80</sup>。他方、Müllerらの報告によれば、 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を用いたUCl<sub>6</sub>の還元により合成したUCl<sub>5</sub>は三斜晶(a=7.07Å,

-10-

b=9.65Å, c=6.35Å,  $\alpha$ =0.495\pi,  $\beta$ =0.652\pi, r=0.603\pi) であるが, この場 にもやはり, 図2-1とほご同様 の二量体構造となっている<sup>34)</sup>。 更 に, Goren ら<sup>35)</sup> による分子量測 定によって, 溶液中で二量体構造 を持つこと, また, Gruen ら<sup>36)</sup>に



よって、気体においても二量体構造を持つことが報告されている。

UCl<sub>s</sub>の電子スペクトル測定は,気体<sup>36)</sup>,溶液中<sup>9)</sup>および固体<sup>37)</sup>のそれぞれについて 既に行われ, *O<sub>k</sub>*対称結晶場の仮定に基づく帰属が試みられている。

磁化率測定は, Rüdorff ら<sup>38)</sup> により, 77~398Kで, また, Handler ら<sup>39)</sup> によ り, 14~300Kで行われ, この温度範囲で磁化率は温度の低下に伴って単調に増 大し, 常磁性を示すことが報告されている。一方, 同じ塩化物でもUCl<sub>3</sub>の場合に は, 磁化率ー温度曲線が約 22K で反強磁性的秩序状態に特有のピークを示すこと が報告されている<sup>39,40)</sup>。UCl<sub>3</sub>の結晶構造は六方格子で, ウランは三方柱の6頂点 (U-Cl 距離: 2.96Å) と3 側方 (U-Cl 距離: 2.95Å)の合計9 個の塩素に 囲まれており, また, 塩素は3 個のウランに囲まれて連なり, 全体としてUCl<sub>3</sub>の 組成が層状構造を形成していることが報告されている<sup>41,42)</sup>。UCl<sub>3</sub>の反強磁性は, こ の様な構造に基づき, 塩素を介してウランーウラン間に電子スピンの超交換相互作 用が存在するためと考えられる。この様な超交換相互作用に対し, U-Cl-U 間 の距離は重要な要素となる。そこで, この点についてUCl<sub>3</sub>とUCl<sub>5</sub>を比較すると, 前者は, 2.96および 2.95Å<sup>41,42)</sup> であるのに対し, 後者では 2.70 および 2.67Å<sup>80</sup> とかなり小さく (図 2 - 1参照), 更にウランのイオン半径の相違 [U(II): 1.03Å, U(V): 0.89Å)<sup>43)</sup>を考慮しても尚UCl<sub>5</sub>におけるウランと塩素の軌道の重なりは, UCl<sub>3</sub>の場合とほゞ同等と考えられる。従って, UCl<sub>5</sub>においてもUCl<sub>4</sub>と同様に超交

-11-

換相互作用の存在が、その構造から期待される。

そこで本研究では,既に報告されているUC1<sub>6</sub>の磁化率測定の温度範囲(14~ 398K)<sup>38,39)</sup>を更に低温側に拡張して,4.2~300Kで磁化率測定を行う<sup>44)</sup>と共に,未 だ報告を見ないUC1<sub>6</sub>の ESR 測定を行った<sup>45)</sup>。

### 第2節 UCI。の合成と分析結果

2-2-1. 試 薬

三酸化ウラン(UO<sub>3</sub>):三津和化学薬品K.K.製(Assay 99%)を使用。これは 橙色粉末状で、X線回折の結果、無定形であった。

四塩化炭素(CCl<sub>4</sub>): E.Merck 社製(スペクトル級, 99.7%)を用い,液体窒 素冷却による凝固と油回転ポンプによる真空引きの後室温で密栓放置して融 解させる操作を数回繰返して脱ガスしたものを使用した。

### 2-2-2. 実 験

UC1<sub>5</sub>の合成については,次の3方法が知られている。〔1〕UC1<sub>5</sub>または,UC1<sub>4</sub>を塩素または四塩化炭素で,500~550℃の温度範囲において塩化する方法。 〔2〕三酸化ウランまたは八三酸化ウランと四塩化炭素との液相反応によって合成する方法<sup>469</sup>。〔3〕UC1<sub>5</sub>をCH<sub>2</sub>C1<sub>2</sub>によって還元する方法<sup>340</sup>がそれである。

本研究では,上記第2の合成法に従って,三酸化ウランと四塩化炭素とを出発物 質として用い、2-4式で示す反応<sup>46,47)</sup>によりUC1<sub>6</sub>の合成を行った。

-12- -

認められた。先に述べた様に、UCl。は湿気や空気に対して非常に敏感なので、得られた針状結晶は乾燥アルゴン中で反応容器より保存用ガラス管に移し、真空乾燥後、乾燥アルゴンを流入するかまたは真空のまゝ管を封じた。

得られたUCl<sub>s</sub>中のウランは、アンモニア法<sup>48)</sup>を用いた重量分析によって定量し、 塩素分析はウラン・イオンを除去した後、 Fajans 法<sup>49)</sup>によって行った。

分析值: U, 57.61%; Cl, 40.56%

計算值: U, 57.31%; Cl, 42.69%

X線回折は、上記の針状結晶を不活性雰囲気中で粉砕してグラス・キャピラリー (外径0.5mm, 肉厚1/100mm)に封入したものを試料とし、Cu-Ka線(理学電機 K.K.製, D-6C)を用いて、デバイーシェラー法により行った。本実験で合成 したUC1<sub>6</sub>の結晶構造は、先に述べた様に、単斜晶であると考えられるので、回折 結果をG.S.Smith<sup>8)</sup>らの報告と比較することによってその同定を行った。

本実験結果: a = 7.98Å, b = 10.67Å, c = 8.47Å,  $\beta = 91.5$ Smithらの値: a = 7.99Å, b = 10.69Å, c = 8.48Å,  $\beta = 91.5$ 

### 第3節 磁化率およびESRの測定とその結果

2-3-1. 測 定

磁化率の測定は、結晶粉末(240~490%)を高分解能 NMR 用測定管に真空封 じしたものを試料とし、ねじれ秤を利用した島津製の磁気天秤を用い、試料を  $H \frac{dH}{dX}$ の一定の位置にセットして、Faraday 法により行った。測定温度範囲は液体 ヘリウム温度から室温迄とし、温度測定にはカーボン抵抗( $\leq 32$ K) およびAu-Co/Cu熱電対(20K $\leq$ )を用いた。また、試料付近の迅速な温度平衡を促し、 かつ、所謂ゴーストの出現をできるだけ抑えるため、系内に約5 torr のヘリウム・ ガスを充填<sup>500</sup>した。磁化率の温度依存性の測定では磁束密度を 5440 Gauss とし、 磁場依存性の測定は 400~7200 Gauss の範囲で、液体ヘリウム温度と液体窒素温 度の2点において行った。磁化率は、測定結果に試料測定と同一条件で行ったガラ ス管のみの測定値と、反磁性補正値を考慮することによって求めた。また、磁気天 秤の較正にはHgCo(NCS)<sup>51)</sup>を用いた。尚、反磁性補正値として、U(V)について はSelwood<sup>52)</sup>の書より引用し、他のものについてはパスカルの定数および構造補正 値<sup>53)</sup>を用いた。

 $\chi_{dig}$  (UCl<sub>5</sub>) = -143.0 × 16<sup>-6</sup> cgs/mol

ESR 測定は、日本電子K.K.製 ESR 測定装置(JES-ME-2X)を用い、 結晶粉末を同社製 ESR 測定用石英ガラス細管に真空封じしたものを試料として行った。測定温度は液体窒素温度および室温の2点とし、0~10 K Gauss の磁場範囲で、X-band により測定した。シグナルの較正には、 $Mn^{2+}$ をMgO にドープしたもの( $g_3 = 2.034$ ,  $g_4 = 1.981$ , a = 86.9 Gauss)<sup>54)</sup>をマーカーとして用い、また、測定用石英ガラス細管、或はキャビティーによるシグナルの有無は、予めチェックしておいた。

### 2-3-2. 実 験 結 果

UC1<sub>s</sub>の磁化率の測定結果を図 2-2と図2-3に示した。図2 -2で明らかな様に,磁化率は, 室温から液体へリウム温度迄,温 度の低下に伴って単調に増大し, 本実験の測定温度範囲でなめらか な磁化率一温度曲線を示した。ま た, $\chi_{m}^{-1}$ -T曲線を低温側に外挿 すると,ほゞ原点に至るが,キュ リー則には従わず,上に凸の曲線 を示した。この様な現象は,アク チニド・イオンの多重項幅が kT



-14-



に比較して大きいことから2-5式の有効磁気モーメントとキュリー則の成立が期 待されるのに反し、実際には、配位子の電荷によるかなり大きい静電的効果が存在 する結果、磁気モーメントが温度依存性を持つためと考えられる。

但し、 9 は Lande 9 因子, J は合成角運動量の量子数

尚, 図 2 - 2の  $\chi_m^{-1}$  - T曲線の傾きから有効磁気モーメントを求めると, 40 ~ 100 Kの温度範囲では  $\mu_{eff}$  = 1.31 B.M. (ワイス定数: -14.3), また, 150 ~ 300 Kでは  $\mu_{eff}$  = 1.83 B.M. (ワイス定数: -151.6) となり, 5 $f^1$  電子配置の 基底項 2F<sub>5/2</sub>に対して 2 - 5 式から求められる  $\mu_{eff}$  = 2.54 B.M. とは異なる。また,  $\chi_m を 1/T$ に対してプロットして 1/T = 0 に外挿し, 温度に依存しない常磁性(T. I.P.) を求めると, T.I.P. = 0.5 × 10<sup>-3</sup> cgs/mol となる。

図 2 - 3 は,磁化率の磁場依存性を表わすグラフであるが,ここで磁化率の磁場 依存性が全く見られないことは,試料中に強磁性不純物の混入していない事,およ

-15-

び、試料自身、強磁性物質でないことを示している。

UCl<sub>s</sub>の ESR 測定において、室温ではシグナルは観測されなかった。液体窒素 温度における ESR シグナルは、図2-4に示す様に、異方性の見られない単一シ

グナルで、線幅はこの種の化 合物に一般に見られる様に非 常にブロードであった。この シグナルから求めた 9 値は、 1.188 であり、MUC1<sub>6</sub>タイプ の化合物に対する 9 値(1.0 ~ 1.2)<sup>9,24)</sup> にほゞ等しい。ま た、 $5f^1$ 電子配置の基底項  $2F_{5/2}$ に対する Lande 9 因子 (0.857)と自由電子の値 (2.002)の中間値であるこ



とから、スピン軌道相互作用と結晶場効果とが同程度の大きさであると考えられる。

#### 第4節 考 察

先に述べた様に、UC1<sub>5</sub>は、その構造上、低温で何らかの磁気的秩序状態の生じる可能性が考えられる。しかし、その磁化率曲線は、前節(図2-2参照)に記した様に、室温から液体へリウム温度迄なめらかな曲線となり、秩序状態の存在は全く認められなかった。これは、二量体中の2個のウラン間でのスピン交換相互作用が非常に小さく、4.2 K以下であるためと考えられる。或は、塩素イオンを介しての超交換相互作用が強磁性的に、一方ウランーウラン間の直接の交換相互作用(もし存在するとすれば)が反強磁性的に働く<sup>56)</sup>ため、これらの作用が相殺して秩序状態が生じないという可能性も考えられよう。いずれにせよ、本実験の測定温度範囲において、UC1<sub>5</sub>は常磁性を示すので、結晶場効果とスピン軌道相互作用のみを考

-16 -

慮して,その磁化率と9値の解釈を試みる。

近年, Leung  $ら^{37}$  は, Smith  $ら^{80}$  による UCl<sub>5</sub>の X線回折による構造解析の結果 から、半径 10 nm のクラスターについて結晶場ポテンシャル、 2 - 6 式を求め、表 2 - 1 に示した様に、エネルギー・レベルの見事な説明を行っている。

$$H_{\rm c \ F.} = A_2 \cdot \alpha \cdot (\boldsymbol{O}_2^{\,0} - 0.2464 \ \boldsymbol{O}_2^{\,2}) + A_4 \cdot \beta \cdot (\boldsymbol{O}_4^{\,0} + 17.59 \ \boldsymbol{O}_4^{\,2} - 14.71 \ \boldsymbol{O}_4^{\,4}) + A_6 \cdot \boldsymbol{\tau} \cdot (\boldsymbol{O}_6^{\,0} - 4.812 \ \boldsymbol{O}_6^{\,2} - 5.003 \ \boldsymbol{O}_6^{\,4} - 10.50 \ \boldsymbol{O}_6^{\,6}) \dots (2^{-6})$$

ここで、 $O_n^m$ はOperator Equivalent (等価演算子)<sup>77)</sup>で、 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\tau$  はその係数<sup>56)</sup> で ある。

·	( cm <sup>-1</sup> )
実測値	計算值*>
0	0
_	2833
4300	4246
6643	6540
8950	8925
9772	10058
11665	11605

表 2 - 1 Leung  $6^{37}$  による UCl<sub>5</sub> のエネルギーレベルの実測値と計算値

\*) (2-6)式において、A<sub>2</sub>=-2250、A<sub>4</sub>=-396、A<sub>6</sub>=-48.3cm<sup>-1</sup>とし、又、スピン 軌道結合定数を1760cm<sup>-1</sup>とする。

そこで、Leung らの用いたスピン軌道結合定数( $\zeta = 1760 \text{ cm}^{-1}$ )、 結晶場ポテン シャルおよび3個の結晶場パラメータ ( $A_2$ ,  $A_4$ ,  $A_6$ )を用いて、スピン軌道相互作 用と結晶場効果の同時対角化を行い、得られた固有値と固有関数(表2-2参照) を Van Vleckの磁化率の式<sup>20)</sup> (1-16式)に代入することによって磁化率を求め、 また基底準位のクラマース二重項より g 値を計算した。

	-1			•
表 2 一 2	Leung $\beta^{37}$	の結晶場パラ	メータおよびスピン軌道結合定数より求めた、	UCl5 のエネルギーと固有関数

エネルギー		j 7	有	関	数	
11605	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	9   + 1 > + $9   -\overline{1} > +$	0.00369   0.00369	$\overline{0} > +$ 0 > +	0.08107   -1 > - 0.08107   +1 > -	$-0.29571   -\overline{2} > -0.21278   -3 > -0.29571   +2 > -0.21278   +\overline{3} >$
10058	$\begin{array}{c c} 0.48269 &   + 3 > + 0.25544 &   + 2 > 0.01633 \\ \hline 0.48269 &   - \overline{3} > + 0.25544 &   - 2 > 0.01633 \end{array}$	2   + 1 > + $2   - \overline{1} > +$	0.08758   0.08758	$\overline{0} > +$ 0 > +	$0.03128   -1 > + \\0.03128   + \overline{1} > + \\$	$-0.77732   -\overline{2} > + 0.29769   -3 > -0.77732   +2 > + 0.29769   +\overline{3} >$
8925	$\begin{array}{c c} 0.15181   + 3 > + 0.30125   + \overline{2} > 0.43183 \\ 0.15181   - \overline{3} > + 0.30125   - 2 > 0.43183 \\ \end{array}$	3   + 1 > + $3   - \overline{1} > +$	0.43144 0.43144	0	$\begin{array}{c c} 0.62841 &   -1 > -\\ 0.62841 &   +\overline{1} > - \end{array}$	$-0.15923   -\overline{2} > -0.30551   -3 > -0.15923   +2 > -0.30551   +\overline{3} >$
6540	$\begin{array}{c c} 0.36898 & +3 > + 0.41633 & +2 > 0.46992 \\ \hline - 0.36898 & -\overline{3} > - 0.41633 & -2 > 0.46992 \end{array}$	$2   + 1 > -$ $2   - \overline{1} > +$	0.44306	0 > − 0 > +	0.32183   -1 > -0.32183   +1 > -	$-0.37682   -\overline{2} > + 0.16683   -3 >$ + 0.37682   + 2 > - 0.16683   + $\overline{3}$ >
4246	$\begin{array}{c} 0.09005 \mid +3 > -0.41840 \mid +\overline{2} > 0.2248 \\ 0.09005 \mid -\overline{3} > -0.41840 \mid -2 > 0.2248 \end{array}$	$ \begin{array}{c c} 4   + 1 > + \\ 4   - \overline{1} > + \\ \end{array} $	0.36596 0.36596	0 > + 0 > +	0.07313   1 > - 0.07313   + 1 > -	$-0.25448   -\overline{2} > + 0.74983   -3 > -0.25448   +2 > + 0.74983   +\overline{3} >$
2833	$\begin{array}{c c} 0.07688 & +3 > -0.59233 & +\overline{2} > 0.4380 \\ -0.07688 & -\overline{3} > +0.59233 & -2 > 0.4380 \end{array}$	$9   + 1 > -$ $9   - \overline{1} > +$	0.52053 0.52053	$\overline{0} > +$ 0 > -	0.30489   -1 > -0.30489   +1 > -	+ 0.24657 $ -\overline{2}\rangle$ - 0.16312 $ -3\rangle$ - 0.24657 $ +2\rangle$ + 0.16312 $ +\overline{3}\rangle$
0 ( <i>cm</i> <sup>-1</sup> )	$\begin{array}{c c} 0.13245   + 3 > - 0.26969   + \overline{2} > 0.3708 \\ 0.13245   - \overline{3} > - 0.26969   - 2 > 0.3708 \end{array}$	7   + 1 > + $7   - \overline{1} > +$	0.45277 0.45277	0 >   0 >	$\begin{array}{c c} 0.62903 &   -1 > -\\ 0.62903 &   +1 > - \end{array}$	+ 0.12419 $ -\overline{2}\rangle - 0.39508  -3\rangle$ + 0.12419 $ +2\rangle - 0.39508  +\overline{3}\rangle$
但し,基	基礎関数を $ m_1, m_s > \varepsilon$ し, $m_s = +\frac{1}{2}$ および $m_s =$	$=-\frac{1}{2}$ の場合	をそれぞれ	$r \mid m_l >$	および  m <sub>1</sub> >で表	現した。

00 | しかし、得られた磁化率は、図 2-5の実線で示した様に、実測 値と全く異なり、更に9値につい ても、計算値(-0.291)と実測 値(-1.188)の相違が著しい。 これは、点電荷モデルという近似 の限界を越えて、エネルギー・レ ベルの数値的な解釈を試みたゝめ に、スピン軌道結合定数および結 晶場パラメータに対して不適当な 値を選んだ結果であると考えられ る。



そこで次に列記する実測結果,

図 2 − 5 UC1<sub>5</sub> の磁化率実測値と Leung ら<sup>37)</sup>の パラメータによる計算値の比較

1) UCl<sub>s</sub>の ESR シグナルは、図2-4 に示した様に異方性のない単一シグナル であり、g値は、 $O_h$  結晶場を持つMUCl<sub>s</sub>とほゞ等しいこと。2) UCl<sub>s</sub>の電子ス ペクトルが、表2-3に示す様に、MUCl<sub>s</sub>のそれと酷似していることから、UCl<sub>s</sub> 中のウラン・イオンに働く結晶場は $O_h$  対称に非常に近いものと思われる。しかし、 UCl<sub>s</sub>は二量体構造をしているので、完全な $O_h$  対称ではなく、僅かの $C_m$  歪を持つ

 $\left( cm^{-1} \right)$ 

		UC				U	Cl <sub>5</sub>		
	RbUCl <sub>6</sub> <sup>9)</sup> in SOCl <sub>2</sub>	$Me_4 NUCl_6^{12}$ in SOCl <sub>2</sub>	CsUC in MeNO <sub>2</sub>	$Cl_6^{(11)}$ in POCl <sub>3</sub>	Crystal <sup>37)</sup> State	Vapor <sup>36)</sup> Phase	Solu in SiCl₄	tion <sup>9)</sup> in CCl <sub>4</sub>	
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$	3800	3275			4300	4386	4360	4405	
$\Gamma_{7}'$	6794	6805	6840	6815	6643	6658	6650	6650	
$\mathbf{r}_{i}$	9905	9900	9940	9930	8950	8850	8930	8940	
<b>1</b> 8	10440	10420	10460	10460	9772	9615	9690	9660	
$arGamma_6$	11520	11480	11585	11510	11665	<u> </u>	11920	11930	

-19-

*O<sub>h</sub>*結晶場であると考えて,先ず,*O<sub>h</sub>*結晶場のパラメータとスピン軌道結合定数を 求め,次に*C<sub>w</sub>*歪の効果を考慮することによって,UC1<sub>6</sub>のエネルギー・レベル,*S* 値および磁化率の説明を試みる<sup>44)</sup>。

2-4-1. O<sub>n</sub>結晶場パラメータとスピン軌道結合定数の決定

先ず, *O*<sup>k</sup> 対称結晶場中の f 軌道について考える。結晶場ハミルトニアンは 4 回 々転軸を量子化軸として, 2-7式で表わせる。

 $H_{0h} = A_4 \{ O_4^0 + 5 O_4^4 \} + A_6 \{ O_6^0 - 21 O_6^4 \} \dots (2-7)$ 

$$(\underline{H} \ \ \mathbf{L}, \ \ \mathbf{A}_4 = \frac{7}{16} \cdot \boldsymbol{\beta} \cdot \frac{\mathbf{e}^2 < \mathbf{r}^4 >}{\mathbf{R}^5} \ , \ \ \mathbf{A}_6 = \frac{3}{4 \cdot 16} \cdot \boldsymbol{r} \cdot \frac{\mathbf{e}^2 < \mathbf{r}^6 >}{\mathbf{R}^7}$$

式中の $O_n^m$ はOperator Eguivalent (等価演算子)<sup>77)</sup>で、 $\beta \ge r$ はその係数<sup>56)</sup>、< $r^n >$ は 5 f 軌道の動径距離の n 乗平均値、 R は原点から結晶場を形成する点電荷までの 距離である。自由な7 個の f 軌道波動関数を基礎関数として、2 - 7 式で示した結 晶場ハミルトニアンに対する行列要素を求め、永年方程式を組み立てゝそれを解く ことによって、 $O_h$ 結晶場による f 軌道の分裂が求められる。更に、 $O_h$ 点群での 変換性によって分類し<sup>57)</sup>、既約表現で表わすと、表 2 - 4 の a 欄となる。得られた 波動関数は既約表現の慣例に従って、 $\beta$ 、 $\epsilon$ 、 $\delta$  で表わした。

次に、これらの7個の波動関数にスピン関数を組み合わせたものを基礎関数として、 O<sub>h</sub> 点群の変換性により分類した一次結合を表2-4のb欄に示した。尚、分裂のエネルギー幅は、スピン軌道相互作用のハミルトニアン(2-8式)に対する 対角要素として得られる。

 $\boldsymbol{H}_{s.o.} = \boldsymbol{\zeta} \ \vec{1} \cdot \vec{s} = \boldsymbol{\zeta} \left\{ \vec{1}_{z} \cdot \vec{s}_{z} + \frac{1}{2} \ (\vec{1}_{+} \cdot \vec{s}_{-} + \vec{1}_{-} \cdot \vec{s}_{+}) \right\} \quad \dots \dots \dots \dots \dots (2-8)$ 

とうして得られた14個の波動関数(表2-4のb欄)について,更に,スピン 軌道相互作用のハミルトニアン(2-8式)に対する非対角要素を求めると,その 結果は2-9,10,11式に示すエネルギー・マトリックスで表わされる。

-20 -

最後に、2-9、10、11式に対応する永年方程式を解くことによって、5f<sup>1</sup>電 子配置における、O<sub>n</sub>対称結晶場効果とスピン軌道相互作用の同時対角化が完遂さ れたことになる。そこで、以上の結果に基づき、以下に示す手順によって ESR お

(a)	(b)
$\Gamma_4 : \frac{1}{7} (4\Theta + \Delta)$ $  \delta_1 >= \mathbf{Y}_3^0$	$\Gamma_{6} : \Delta + \Theta + \frac{3}{2} \zeta$ $ \mathbf{A}\rangle = 1/c_{5} ( \overline{\delta}_{1}\rangle + \sqrt{2}  \delta_{2}\rangle)$
$ \delta_{2}\rangle = 1/_{\ell_{8}} (\sqrt{3} Y_{3}^{-1} + \sqrt{5} Y_{3}^{+3})$ $ \delta_{3}\rangle = 1/_{\ell_{8}} (\sqrt{3} Y_{3}^{+1} + \sqrt{5} Y_{3}^{-3})$	$ \overline{\mathbf{A}}\rangle = 1/_{\overline{t_3}}( \delta_1\rangle + \sqrt{2} \overline{\delta}_3\rangle)$ $\Gamma_8': \Delta + \Theta - \frac{3}{4}\zeta$
	$ \mathbf{B}'\rangle = 1/_{\overline{i_3}}( \delta_2\rangle - \sqrt{2} \overline{\delta_1}\rangle)$ $ \overline{\mathbf{B}}'\rangle = 1/_{\overline{i_3}}( \overline{\delta_3}\rangle - \sqrt{2} \delta_1\rangle)$ $ \mathbf{C}'\rangle =  \delta_3\rangle$
	$ \overline{C}'>= \overline{\delta}_2>$
$\Gamma_{5} : -\frac{1}{7} (3\Theta - \Delta)$ $  \epsilon_{1} >= 1/\tau_{2} (\mathbf{Y}_{3}^{+2} + \mathbf{Y}_{3}^{-2})$	$\Gamma_{8} : \Delta + \frac{1}{4} \zeta$ $ \mathbf{B}\rangle = - \varepsilon_{2}\rangle$
$  \epsilon_{2} >= 1/_{\sqrt{5}} (\sqrt{5} Y_{3}^{-1} - \sqrt{3} Y_{3}^{+3})$ $  \epsilon_{3} >= 1/_{\sqrt{5}} (\sqrt{5} Y_{3}^{+1} - \sqrt{3} Y_{3}^{-3})$	$ \overline{\mathbf{B}} \rangle = - \overline{\epsilon_3}\rangle \\  C \rangle = 1/\epsilon_3 (\sqrt{2}  \overline{\epsilon_1}\rangle +  \epsilon_3\rangle)$
	$ \overline{C}\rangle = 1/\tau_{3}(\sqrt{2}   \epsilon_{1}\rangle +  \overline{\epsilon}_{3}\rangle)$ $\Gamma_{7}': \Delta - \frac{1}{2}\zeta$
	$ \mathbf{D}'\rangle = 1/_{\overline{t_3}}(1/_{\overline{t_3}}( \overline{\epsilon_1}\rangle - \sqrt{2}  \epsilon_3\rangle)$ $ \overline{\mathbf{D}}'\rangle = 1/_{\overline{t_3}}(1/_{\overline{t_3}}( \epsilon_1\rangle - \sqrt{2}  \overline{\epsilon_3}\rangle)$
$\Gamma_{2} : -\frac{3}{7} (\theta + 2\Delta)$   $\beta > = 1/\sqrt{2} (Y_{3}^{+2} - Y_{3}^{-2})$	$ \begin{array}{rcl} \Gamma_7 &: & 0 \\ \mid \mathbf{D} \rangle = - \mid \overline{\beta} \rangle \\ \mid \overline{\mathbf{D}} \rangle = & \mid \beta \rangle \end{array} $

表2-4 正八面体結晶場中にある5**f**<sup>1</sup>系のエネルギーレベルと固有関数

(a) は $O_h$ 結晶場によるf軌道の分裂によって生じる各状態を示し, (b) は更にスピン関数 ( $m_s=\pm 1/2$ )を組合せたものを示す。 尚,(a)の軌道関数  $|\delta>$ ,  $|\epsilon>$ ,  $|\beta>$ に $m_s=-1/2$ のスピン関数を組合せた場合をそれ ぞれ  $|\overline{\delta}>$ ,  $|\overline{\epsilon}>$ ,  $|\overline{\beta}>$ で示した。

$$\begin{aligned} \overline{X} & \Delta = \frac{7}{33} \left\{ 5 \cdot \frac{\mathbf{e}^2 \langle \mathbf{r}^4 \rangle}{\mathbf{R}^5} - \frac{45}{13} \cdot \frac{\mathbf{e}^2 \langle \mathbf{r}^6 \rangle}{\mathbf{R}^7} \right\} \\ \Theta = \frac{7}{33} \left\{ 4 \cdot \frac{\mathbf{e}^2 \langle \mathbf{r}^4 \rangle}{\mathbf{R}^5} + \frac{30}{13} \cdot \frac{\mathbf{e}^2 \langle \mathbf{r}^6 \rangle}{\mathbf{R}^7} \right\} \\ \mathcal{C} \not = \mathcal{C} = \mathcal{C} \not = \mathcal{C} = \mathcal{C} \not = \mathcal{C} = \mathcal{C} \not = \mathcal{C} \not = \mathcal{C} = \mathcal{C} \not = \mathcal{C} \not = \mathcal{C} = \mathcal{C} \not = \mathcal{C} = \mathcal{C} = \mathcal{C} \not = \mathcal{C$$

-21-

よび電子スペクトル測定結果に対応する結晶場パラメータ(*1*, *θ*)およびスピン 軌道結合定数(*ζ*)の値を求める。

基底準位の波動関数は、2-11式を対角化して得られる低エネルギー・レベルの 固有関数であり、この基底準位のクラマース二重項より9値が算出される。今、基 底準位のクラマース二重項を2-12式で表わせば、9値は2-13式で求められる<sup>68</sup>。

|+>=a | D>-b | D'> $|->=a | \overline{D}>-b | \overline{D}'>$ 

$$g_{I} = 2 < \pm |\vec{1}_{z} + 2\vec{s}_{z}| \pm > = 2(a^{2} - 4/\sqrt{3} \cdot ab)$$
  

$$g_{\perp} = < \pm |\vec{1}_{z} + 2\vec{s}_{z}| \pm > = 2(a^{2} - 4/\sqrt{3} \cdot ab)$$
  

$$\frac{1}{2} = \frac{1}{1} + 2\vec{s}_{z} = 2(a^{2} - 4/\sqrt{3} \cdot ab)$$

ところで、2-11 式に含まれているパラメータは 4 とくであるから、これらの 比を一つの変数として 9 値を表わすと便利である。そこで、この変数(x)を2-14 式の様に定義すると、基底準位のエネルギー(E,)は2-15 式となる。但し、 0 < x < 1 である。

 $x = \zeta / (\varDelta + \zeta) \quad \therefore \quad (2 - 14)$   $E_{0} = \sqrt{3} \cdot \zeta \cdot X \quad (2 - 15)$   $(\Xi \cup, \quad X = \frac{1}{2\sqrt{3}} \left\{ \frac{2 - 3x}{2x} - \sqrt{(\frac{2 - 3x}{2x})^{2} + 12} \right\}$ 

更に、規格直交条件より、 2 - 12 式の  $a \ge b$ を求め、 2 - 13 式に代入すれば、 g値は x の関数 として 2 - 16 式で表わされ、 g - x 曲線は 図 2 - 6 となる。

2-14式より、W<sub>1</sub>'とxの関数として
 2-17式で表わされ、結晶場パラメー
 タ(0)は、2-9式と2-15式より、
 2-18式となる。

 $\zeta = \frac{2 \mathbf{x} \mathbf{W}_{r'}}{\sqrt{57 \mathbf{x}^2 - 12 \mathbf{x} + 4}} \dots (2 - 17)$ 



$$\Theta = W_6 - \frac{1}{2} \{ \Delta + \frac{7}{2}\zeta + \sqrt{(\Delta - \frac{1}{2}\zeta)^2 + 12\zeta^2} \} \dots (2 - 18)$$

次に、以上の結果に従って、ウラン(V)塩化物の  $O_h$ 結晶場パラメータとスピン軌 道結合定数の値を求める。先ず、  $O_h$ 結晶場を持つと思われるウラン(V)六塩化物で は、 $g \approx -1.1^{9}$ であることが知られているので、g = -1.10を2 - 15 式に代入 することによって、或は図 2 - 6 より、 x = 0.473が得られる。次に、UCI。の電 子スペクトル測定結果 (表 2 - 3 参照) より、 $W_{r'} = 6800 \text{ cm}^{-1}$ および $W_e = 11520 \text{ cm}^{-1}$ とし、 $x \ge W_{r'}$ を2 - 17 式に代入すると、 $\zeta = 1933 \text{ cm}^{-1}$ となり、更にこのくとxを 2 - 14 式に代入して  $d = 2154 \text{ cm}^{-1}$ を、また d、 $\zeta$ および $W_e$ を2 - 18 式に代入し て $\Theta = 3661 \text{ cm}^{-1}$ をそれぞれ得る。得られたく、dおよび $\Theta$ と2 - 10、15 式より、  $W_{g'} = 9662 \text{ cm}^{-1}$ ,  $W_e = 2952 \text{ cm}^{-1}$ となる。

最後に得られた $W_{s}$ と $W_{s}$ の値が、表2-3に示したMUC1<sub>s</sub>の電子スペクトル測 定結果をほぶ説明し得ることにより、上に述べたパラメータ(**ζ**、**4**および**θ**)

-23-

の決定方法とその値の妥当性が示唆される。

U(V)のスピン軌道結合定数について, Karraker<sup>59</sup> は 1900 および 1905 cm<sup>-1</sup>を, ま た Edelstein  $6^{60}$  は 1913 cm<sup>-1</sup> をそれぞれ用いて電子スペクトルの説明を試みている。 更に, Selbin  $6^{23}$  は U(V)と同じ電子配置を持つ Pa(IV)と Np(II)に対する値の直線的 内挿より 1950 cm<sup>-1</sup> を得ており, また Reisfeld  $6^{61}$  は, 5 f 電子系の有効核電荷とス ピン軌道結合定数に関する報告でく  $(U^{5*}) = 2010$  cm<sup>-1</sup> を与えていることから, 先 に求めたくの値 (1933 cm<sup>-1</sup>) は U(V)に対して妥当なスピン軌道結合定数であると考 えられる。

他方,上に求めたパラメータ ( $\zeta$ ,  $\Delta$ および $\Theta$ ) が妥当な値であれば,これらによってMUC1<sub>6</sub>の磁化率が説明されるはずである。そこで,上に求めたパラメータ ( $\zeta = 1933$  cm<sup>-1</sup>,  $\Delta = 2154$  cm<sup>-1</sup>,  $\Theta = 3661$  cm<sup>-1</sup>)を用いて2-9~2-11 式を対角 化することによって得られる固 有値と固有関数から,Van Vleck の式 (1-16 式) により磁化率 70

の式(1-16式)により磁化率 を求め、MUC1。の磁化率の報告<sup>12</sup> と比較する。この場合、第2励 起以上の励起準位からの磁化率 への寄与は非常に小さいので、 ここでは基底準位(*Г*:二重縮 連)と第1励起準位(*Г*:二重縮 減)の波動関数より磁化率を 求めた。こうして求めた磁化率 の計算値は、図2-7に示す様 にMUC1。に関する測定値によ く一致する。

以上述べた様に, O<sub>h</sub>結晶場



図 2-7 UC16の磁化率実測値と計算値の比較

を持つウラン(V)塩化物に関して本項で求めた結晶場パラメータ ( $\Delta = 2154 cm^{-1}$ ,  $\Theta = 3661 cm^{-1}$ ) とスピン軌道結合定数 ( $\zeta = 1933 cm^{-1}$ )の妥当性が,電子スペクトル, ESR および磁化率の測定結果,並びに Pa(IV)と Np(VI)のスピン軌道結合定数から確認された。

**2-4-2**. C<sub>20</sub> 歪の考察

 $C_{2v}$ 対称結晶場のハミルトニアンは、一般には2-19式で表わされるが<sup>110)</sup>、本項 で取扱う結晶場は、典型的な $C_{2v}$ 対称ではなく、 $O_{\mu}$ 対称に対する僅かの歪としての  $C_{2v}$ 対称性であるから、2-19式のハミルトニアン

$$\begin{aligned} H_{c_{2\nu}} &= A_2 < r^2 > \alpha \{ \boldsymbol{O}_2^0 + D_2^2 \boldsymbol{O}_2^2 \} + A_4 < r^4 > \beta \{ \boldsymbol{O}_4^0 + D_4^2 \boldsymbol{O}_4^2 + D_4^4 \boldsymbol{O}_4^4 \} \\ &+ A_6 < r^6 > \gamma \{ \boldsymbol{O}_6^0 + D_6^2 \boldsymbol{O}_6^4 + D_6^4 \boldsymbol{O}_6^4 + D_6^6 \boldsymbol{O}_6^6 \} \end{aligned}$$

を2-20式

 $Hc_{2v} = Ho_h + \varepsilon \{O_2^0 + \tau O_2^2\} \qquad (2-20)$ 

で近似し,2個のパラメータ(ε,τ)によってO<sub>k</sub>結晶場に対するC<sub>20</sub>歪を評価する。 前項と同様に,表2-4のb欄に示した波動関数を基礎関数として,2-20式 の結晶場ハミルトニアンおよび,スピン軌道相互作用のハミルトニアンに対する行

列要素を求めると、2-21 式となる。Leung  $G^{37}$  の報告に基づき、 $\tau = -0.2464$ とすると、 $O_h$  結晶場に対する $C_{20}$  歪の効果は、1個のパラメータ  $\epsilon$  のみで近似的に 表わされる。そこで、 $0 \sim 1200$  cm<sup>-1</sup> の  $\epsilon$  に対し、2-21 式を対角化してエネルギ ーを求め、図2-8 に示した。この図より、 $C_{20}$  歪の効果を列記すると、1) [ $\Gamma \rightarrow$  $\Gamma_{c}$ ] の遷移エネルギーは  $\epsilon$  の値によらずほゞ一定である。2)  $\Gamma_{b}$  および  $\Gamma_{b}$  が分裂

 $\Gamma_{e}$  ] の遷移エネルギーは e と共に増大する。 一方、 g 値については、  $O_{h}$  結晶場に おける  $\Gamma_{i}$  状態が、  $C_{20}$  歪の作用による他 の状態との結合を殆ど示さないこと(2 - 21 式参照)、また、  $[\Gamma_{i} \rightarrow \Gamma_{i}]$ の遷移 エネルギーが e の変化に対して殆ど一定 であることから、 g 値は e の変化に対し てあまり変化しないことが期待される。 従って、 g 値は 2 - 13 式を用いて近似 的に求められると考えて、図2 - 9を得 た。

し,その幅はεと共に増大する。3)〔Γ,→

次に、  $C_{20}$  歪のパラメータ  $\epsilon$  の値を決 定し、 UCl<sub>5</sub> のエネルギー、 g 値および 磁化率測定結果の解釈を試みる。

クラマース二重縮退の $\Gamma_i$ ,  $\Gamma_i$  および $\Gamma_i$ レベルは,スピン軌道相互作用によって 安定化されており, Jahn – Teller 効果 による影響はないと考えられるが,他方, 四重縮退の $\Gamma_i$ レベルに関して, Jahn – Teller 効果は重要であり,これによって



図 2 - 9  $O_h$  に対する $C_{2v}$  歪のバラメータ( $\epsilon$ ) と 9 値の関係

-26-

 $\Gamma_{s}$  および  $\Gamma_{s}$  レベルはかなり分裂することが期待される<sup>62</sup>。実際,  $O_{h}$  結晶場を持つと 考えられる種々のM<sup>+</sup>UCl<sub>s</sub> 化合物において, UCl<sub>s</sub> の電子スペクトル測定の結果,  $\Gamma_{s}'$  レベルの分裂(約540 cm<sup>-1</sup>)が観測されている<sup>9,23)</sup>。Selbin らは, いくらか厳密性 を欠くが,  $\Gamma_{s}'$  レベルの分裂幅を, 理想的な  $O_{h}$  結晶場に対する歪の大きさを表わす 指標と考え<sup>23)</sup>, UOCl<sup>2-16)</sup><sub>s</sub> および UOBr<sup>2-</sup><sub>s</sub> と UOF<sup>2-16)</sup><sub>s</sub> について, その  $\Gamma_{s}'$  レベルの分裂 幅によって結晶場の歪の評価を行い, 電子スペクトルおよび g 値の満足な説明を報 告している。そこで本研究でも, 以上のことに基づいて, UCl<sub>s</sub> における  $C_{20}$  歪のパ ラメータ  $\varepsilon$  の値を決定する。

	Crystal <sup>37)</sup>	Vapor <sup>36)</sup>	Solution <sup>9)</sup>		this	work
	State	Phase	in SiCl <sub>4</sub>	in CCl <sub>4</sub>	found	Calc.
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$	-	_	-		_	1861
	4300	4386	4360	4405	-	4080
$\Gamma_7'$	6643	6658	6650	6650		6750
	8950	8850	8930	8940	—	9046
18	9772	9615	9690	9660		9797
$arGamma_6$	11665		11920	11930 <i>cm</i> <sup>-1</sup>	<del></del>	12696 <i>cm</i> <sup>-1</sup>
9-value	-	-	_	—	-1.188	-1.123

表2-5 UCl5のエネルギー・レベルと9値

表 2 – 5 に示した UCl<sub>s</sub>の電子スペクトル 測定結果より、 $\Gamma_{s}$ の分裂幅を 760 cm<sup>-1</sup> とし、これに対応する  $\epsilon$ の値を図 2 – 8 より読み取ると、 $\epsilon$  = 390 cm<sup>-1</sup> となり、こ の  $\epsilon$  に対応した基底準位から各励起準位迄のエネルギー差が決定される。更に、図 2 – 9 より、 $\epsilon$  = 390 cm<sup>-1</sup> に対する 9 値として – 1.123 が得られる。以上の結果と 実測値との比較を表 2 – 5 に示した。次に、先に求めたパラメ – タ ( $\Delta$ ,  $\Theta$ ,  $\zeta$ お よび  $\tau$ ) と本項で求めたパラメ – タ ( $\epsilon$ )を用いて、UCl<sub>s</sub>の磁化率を計算し、実測 値との比較を行う。

2-21 式に、 $\Delta = 2154 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\Theta = 3661 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\zeta = 1933 \text{ cm}^{-1}$  および  $\varepsilon = 390 \text{ cm}^{-1}$  を 代入し、対角化することによって得られた固有値および固有関数を表 2-6 に示し た。尚、基礎関数 (|A)、|B'>、|B>、|C'>、|C>……) は表 2-4 の b 欄に

-27-

表2-6 UCl5のエネルギーと固有関数

エネルギー		数
12,696	0.83885   $\mathbf{A} > +$ 0.39521   $\mathbf{B}' > +$ 0.37107   $\mathbf{B} > -$ 0.04113   $\mathbf{C}' > -$ 0.83885   $\mathbf{\overline{A}} > +$ 0.39521   $\mathbf{\overline{B}'} > +$ 0.37107   $\mathbf{\overline{B}} > -$ 0.04113   $\mathbf{\overline{C}'} > -$	$\begin{array}{c c} 0.02733 & C > + \ 0.00250 & D' > + \ 0.00085 & D > \\ 0.02733 & \overline{C} > + \ 0.00250 & \overline{D}' > + \ 0.00085 & \overline{D} > \end{array}$
9,797	$ - 0.09603   A > + 0.16860   B' > + 0.15861   B > + 0.80619   C' > + - 0.09603   \overline{A} > + 0.16860   \overline{B'} > + 0.15861   \overline{B} > + 0.80619   \overline{C'} > + $	0.45764   C> + 0.25092   D'> + 0.12186   D> 0.45764   $\overline{C}$ > + 0.25092   $\overline{D}$ '> + 0.12186   $\overline{D}$ >
9,046	$\begin{array}{c c} 0.53520 \mid A > - \ 0.61413 \mid B' > - \ 0.52465 \mid B > + \ 0.21868 \mid C' > + \\ 0.53520 \mid \overline{A} > - \ 0.61413 \mid \overline{B}' > - \ 0.52465 \mid \overline{B} > + \ 0.21868 \mid \overline{C}' > + \end{array}$	$\begin{array}{c c} 0.09929 & C > + \ 0.05173 & D' > + \ 0.02820 & D > \\ 0.09929 & \overline{C} > + \ 0.05173 & \overline{D}' > + \ 0.02820 & \overline{D} > \end{array}$
6,749	$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$0.28922   C > + 0.71302   D' > + 0.62076   D > 0.28922   \overline{C} > + 0.71302   \overline{D}' > + 0.62076   \overline{D} > $
4,080	$ \begin{array}{c} -0.01438 \mid \mathbf{A} > -0.03453 \mid \mathbf{B}' > +0.06580 \mid \mathbf{B} > +0.51332 \mid \mathbf{C}' > -\\ -0.01438 \mid \overline{\mathbf{A}} > -0.03453 \mid \overline{\mathbf{B}}' > +0.06580 \mid \overline{\mathbf{B}} > +0.51332 \mid \overline{\mathbf{C}}' > - \end{array} $	$0.83154   C > -0.06572   D' > -0.18707   D > 0.83154   \overline{C} > -0.06572   \overline{D}' > -0.18707   \overline{D} > $
1,861	$\begin{array}{c c} 0.01946 \mid A > + \ 0.65976 \mid B' > - \ 0.74559 \mid B > + \ 0.04185 \mid C' > - \\ 0.01946 \mid \overline{A} > + \ 0.65976 \mid \overline{B}' > - \ 0.74559 \mid \overline{B} > + \ 0.04185 \mid \overline{C}' > - \end{array}$	$0.04827   C > + 0.01964   D' > - 0.06307   D > - 0.04827   \overline{C} > + 0.01964   \overline{D}' > - 0.06307   \overline{D} > $
0 cmī <sup>1</sup>	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $

-28-

示したとおりである。先に述べた Van Vleck の磁化率の式(1-16式)を用いて, 表 2-6のエネルギーおよび波動関数より磁化率を求めた結果を図 2-10の実線

で示した。但し、この計算に際し、基 底準位に比べて非常に高いエネルギー を持つために磁化率への寄与がほゞ零 に等しいと考えられる第3励起以上の 準位は無視した。また、ゼーマン効果 のハミルトニアン( $\vec{1}$ +2 $\vec{s}$ )に対す る行列要素は、表2-7に示すとおり である。図2-10で明らかな様に、 UC1<sub>5</sub>の磁化率に関し、測定誤差範囲 で計算値と実測値との一致が得られた。

以上のことから、UC1<sub>5</sub> については、  $O_h$ 結晶場に僅かの $C_{20}$  歪を考慮する ことによって、その電子スペクトル、



の比較

9 値および磁化率を同時に矛盾なく説明し得ると結論される。

表 2-7 ( $\vec{1}+2\vec{s}$ )の行列要素

< 1	$l_z$ +	2 S <sub>z</sub>	>
-----	---------	------------------	---

	A>	B'>	B>	C'>	1C>	D'>	D>	=
A>	4/3	7√10/6	√1 <u>0</u> /2	0	0	0	0	
B'>	7√2/6	1/6	$\sqrt{5/2}$	0	0	0	0	
B >	$\sqrt{10}/2$	$\sqrt{5}/2$	3/2	0	0	0	0	
C'>	0	0	0	-1/2	$\sqrt{5}/2$	-√ <u>10</u> /2	0	
C >	0	0	0	$\sqrt{5/2}$	-1/2	$-\sqrt{\frac{2}{2}}/2$	-2√6/3	
D'>	0	0	0	$-\sqrt{10}/2$	$-\sqrt{2}/2$	0	$-2\sqrt{3}/3$	
D >	0	0	0	0	-16/3	$-\sqrt{3}/3$	-1	
$<|\vec{1}_z + 2\vec{S}_z|>$ 

	<b>Ā</b> >	$ \overline{\mathbf{B}}'>$	<del>B</del> >	<b>c</b> '>	< <u></u>	<b>D</b> '>	$ \overline{D}>$
$ \overline{\mathbf{A}}>$	-4/3	-7√ <u>2</u> /6	<i>-</i> √10/2	0	0	0	0
<b>B</b> '>	$-7\sqrt{2}/6$	-1/6	$-\sqrt{5/2}$	0	0	0	0
$ \overline{\mathbf{B}}> $	-√10/2	-1/2	-3/2	0	Ð	0	D
<del>\</del> <b>C</b> '>	O	0	0	1/2	$-\sqrt{5/2}$	$\sqrt{10}/2$	0
<u></u>	D	0	0	$-\sqrt{5}/2$	1/2	$\sqrt{\frac{1}{2}}/2$	2~6/3
<b>D</b> '>	0	0	0	$\sqrt{10}/2$	$\sqrt{2/2}$	0	2√3/3
$ \overline{\mathbf{D}}>$	0	0	0	0	2√6/3	2√3/3	1

 $<|\vec{1}_x+2\vec{S}_x|>$ 

<u> </u>	Ā>	$ \overline{\mathbf{B}'}>$	<u>B</u> >	<u>ا </u>	<del>¯</del> >	$ \overline{\mathrm{D}}'>$	<u>D</u> >
A>	4/3	-7√ <u>2</u> /12	$-\sqrt{10}/4$	7√6/12	$\sqrt{30}/4$	0	0
B'>	-7 <u>√2</u> /12	-1/3	$\sqrt{5/2}$	-√3/6	0	$\sqrt{30}/4$	0
B >		$\sqrt{5/2}$	0	0	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{2}$
C'>	7√6/12	/6	D	0	$\sqrt{5/2}$	$\sqrt{10}/4$	0
C >	√30/4	0	-1/2	$\sqrt{5}/2$	1	$\sqrt{2}/4$	√ <u>6</u> /3
D'>	D	$\sqrt{30}/4$	$\sqrt{6}/4$	$\sqrt{10}/4$	$\sqrt{2}/4$	0	$-2\sqrt{3}/3$
D >	0	0	$\sqrt{2}$	<b>.</b> 0	$\sqrt{6}/3$	$-2\sqrt{3}/3$	— 1

但し,基礎関数は表2-4の(b)欄に示したものである。

## 第5節結論

本章では、ウラン(V)化合物の典型例として UC1<sub>s</sub> を取り上げて、できる限り簡便 かつ高収率で純粋な UC1<sub>s</sub> 結晶を合成・回収し、その磁化率および ESR 測定を行 うと共に、電子スペクトル・データと併せて、測定結果の量子論的解釈を試みた。 UC1<sub>s</sub> は、先に指摘した様に、熱、湿気および酸素によって容易に不均化反応や

-30-

分解反応を生じる非常に不安定な化合物であるが、合成後、反応容器(2-2-2. 参照)を密封状態のま、に保つことによって、固相のUCl<sub>5</sub>および液相中のUCl<sub>5</sub>の 何れも全く安定に保存し得る。しかし、UCl<sub>5</sub>結晶の回収に際しては、その著しい 不安定性のため、液相から真空乾燥によって純粋なUCl<sub>5</sub>を得ることは困難であり、 反応容器開封後速かに液相を除去し、残渣を真空乾燥する方法が純粋なUCl<sub>5</sub>結晶 を得る唯一の回収法と考えられる。

UC1<sup>8,30</sup> と同様に、2つの正八面体が1つの稜を共有した二量体構造を持つ MoC1<sup>63</sup> では、約22 Kにおいて強磁性転移が観測されており<sup>64</sup>, また、磁気的秩序 状態の形成にとって重要なU-C1-U間の距離が UC1<sub>8</sub> の場合とほゞ等しい UC1<sub>3</sub> についても、約22 Kで反強磁性的秩序状態に特有の磁化率のピークが観測されて いる<sup>39,400</sup> にも拘らず、本実験結果、UC1<sub>6</sub> では液体ヘリウム温度以上において磁気 的秩序状態が現われず、従って、この温度範囲では、UC1<sub>6</sub> の磁化率に関して二量 体構造の特異性は見られないことが明らかとなった。

UCl<sub>s</sub>の磁化率に関しては、従来2つの異なったデータ即ち、Ridorff ら(77 ~ 398 K)<sup>38)</sup> によるものとHandler ら(14~300 K)<sup>39)</sup> による報告がある。この点に ついて近年 Siddal 1<sup>65)</sup> は、UCl<sub>5</sub>・SOCl<sub>2</sub>等、UCl<sub>5</sub>の附加化合物の磁化率、ESRお よび電子スペクトルを比較することによって、Ridorff ら<sup>38)</sup> のデータの妥当性を示 唆するとともに、その磁化率データが、結晶場の $O_h$  対称近似において、|g| = 1.1に対応することを指摘しているが、本研究におけるUCl<sub>5</sub>の磁化率(図2-2参照) および ESR 測定結果(図2-4参照)は、この様な Siddal 1<sup>65)</sup> の推論に一致した。

UC1。の磁性に関する定性的な概括を上に記したが、これらの測定結果(磁化率 および ESR) と電子スペクトルとの矛盾のない定量的解釈は、f<sup>1</sup>電子配置にス ピン軌道相互作用と、これと同程度の結晶場(僅かの C<sub>20</sub> 歪を持つ O<sub>k</sub> 対称結晶場) を考慮することによって可能となることが、本研究において明らかとなった。従っ て、UC1<sub>6</sub>中でウラン・イオンは [Rn] 5f<sup>1</sup>電子配置を持ち、この5f電子に作用 する結晶場の効果は、そのスピン軌道相互作用と同程度の強さであると結論される。

-31 -

また, U-U間の磁気的相互作用は, 少くとも液体へリウム温度以上では無視し得 ると考えられる。

# 第3章 UCl₅・tcac の合成と磁化率 およびESR

#### 第1節 序

UCl<sub>s</sub>のトリクロロ・アクリリル・クロライド(tcac: Cl<sub>2</sub>C = CC1COC1) 附加化合物は,最初,5UCl<sub>s</sub>・tcacとして1960年にPanzerら<sup>60</sup>によって報告されたが, その後の研究によってUCl<sub>s</sub>・tcacであることが確証された。<sup>9)</sup>その合成法は,純粋なUCl<sub>4</sub>を得るための合成法として知られているUO<sub>3</sub>とヘキサクロロ・プロペン (hcp: Cl<sub>3</sub>CCC1 = CCl<sub>2</sub>)の反応において,中間生成物或は副生成物として生じるUCl<sub>s</sub>・tcacを,適当な反応条件の選択によって出来るだけ高収率で得ようとするものである。

酸化ウラン(UO<sub>s</sub> およびU<sub>s</sub>O<sub>s</sub>) と hcp の反応は Pitt  $6^{60}$ の報告で最初に見られ, この反応を用いたUCl<sub>s</sub>・tcac の合成に関する報告が Selbin  $6^{9)}$  および Sherrill  $6^{69}$ によって成されている。これらの報告によると、酸化ウラン(UO<sub>s</sub> およびU<sub>s</sub>O<sub>s</sub>) と hcp は激しい発熱反応を示し、反応温度の調節が困難とされている。しかし、伊 藤  $6^{700}$  の報告によれば、この強い発熱反応はUO<sub>s</sub> に帰因するものであり、UO<sub>s</sub> の混入 していないU<sub>s</sub>O<sub>s</sub>と hcp の反応は比較的穏やかで、反応温度の制御は容易に行えるとさ れている。更に、反応生成物種に対するU<sub>s</sub>O<sub>s</sub> と hcp とのモル比および反応温度の 影響を調べ、中間生成物、UCl<sub>s</sub>・tcac の合成領域として、<110℃の反応温度およ び9~18のモル比(hcp/U<sub>s</sub>O<sub>s</sub>)を報告している。<sup>700</sup>

UC1<sub>s</sub>・tcac の構造解析に関する報告は見当らないが、赤外スペクトル測定の結果、 UC1<sub>s</sub>・tcac における tcac のカルボニル伸縮振動 ( $\nu_{c=o}$ )が単なる酸塩化物として の tcac の場合<sup>71)</sup>に比べて約 200 $cm^{-1}$  低波数側にシフトすること。また、 $\nu_{c-c}$ につい ては高波数側へ約 50 $cm^{-1}$ 、 $\nu_{c=c}$  については低波数側に約 90 $cm^{-1}$ のシフトが報告され ている。<sup>90</sup>配位子が、その酸素原子によってウラン(V)に配位した錯体、UC1<sub>s</sub>·(R<sub>s</sub>PO) (R:C<sub>s</sub>H<sub>s</sub> またはC<sub>s</sub>H<sub>17</sub>)<sup>72)</sup>では、自由な配位子に比べ、P=O伸縮振動が低波数側

-33-

へ約 200  $cm^{-1}$  (UC1<sub>s</sub> · (C<sub>6</sub>H<sub>s</sub>)<sub>3</sub> PO; 217  $cm^{-1}$ , UC1<sub>s</sub> · (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub> PO; 161  $cm^{-1}$ ) シフトす ることから, UC1<sub>s</sub> · tcac におけるカルボニル伸縮振動,  $\nu_{c=0}$  のシフトは, 図3-1 に示す様に, tcac がその酸素原子によってUC1<sub>s</sub> のU(V)に配位するためと考えら れる。<sup>9)</sup> 更に, 上に述べた  $\nu_{c=0}$  および

 $u_{c=c}$ のシフトもまた,この構造を示唆 している。従って,UC1<sub>5</sub>・t cac のU(V) は、5個の塩素と1個の酸素に囲まれ,  $C_{tv}$ 対称結晶場の作用を受けると考え られる。



図3-1 UCl5・tcacの構造

一般に,酸塩化物は非常に結合の弱い配位子であることが知られているが,

UC1<sub>s</sub>·tcac の場合にも、この様な事実、即ち、ベンゼン溶液中で少くとも一部は分解 していることが報告されている<sup>26)</sup>。従って、UC1<sub>s</sub>·tcac のベンゼン溶液に適当な配位 子を加えることによって容易に tcac の置換されることが期待できる。UC1<sub>s</sub>·tcac はこの様な性質のため、種々のU(V)化合物、UC1<sub>s</sub>·L<sup>26,27)</sup>、UOX<sup>2-</sup><sub>5</sub>(X:C1,F)<sup>15)</sup> およびUC1<sub>s</sub><sup>-78)</sup>の合成における出発物質として非常に有用である。

UCl<sub>5</sub>・tcac の溶液(溶媒: SOCl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CS<sub>2</sub> およびCCl<sub>4</sub>)の電子スペクト ル測定および粉末試料の ESR 測定が報告されているが,<sup>9</sup>前者の測定結果より,そ の結晶場は O<sub>4</sub> よりも幾らか対称性が低い(C<sub>40</sub>)ことが指摘されているに留まり, これらの測定結果の説明は行われていない。また,磁化率に関しても, 300 K での 測定の報告があるのみである。

そこで本研究では、室温から液体ヘリウム温度迄の磁化率測定を行うと共に室温 と液体窒素温度での ESR 測定を行い、Selbin ら<sup>90</sup>の電子スペクトル結果と併せて、 これらの測定結果の解釈を試みた。<sup>74)</sup> 第2節 UCI<sub>5</sub>・tcac の合成と分析結果

3-2-1. 試 薬

八三酸化ウラン(U<sub>3</sub>O<sub>3</sub>): 三菱金属K.K.製を使用した。これは暗緑色粉末状で, 予めX線回折によりその同定を行った<sup>46)</sup>。

ヘキサクロロ・プロペン (CCl<sub>3</sub>CCl = CCl<sub>2</sub>): Aldrich 社製および Pfaltz &

Bauer 社製の試薬をそのまゝ使用した。 四塩化炭素(CCl<sub>4</sub>): E.Merck 社製(スペクトル級, 99.7%)のものを,予めア

ルゴン気泡を通して脱ガスした後、実験に供した。

## 3-2-2。実 験

UCl<sub>5</sub>・tcac の合成は、八三酸化ウラン(U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)とヘキサクロロ・プロペン (hcp)の液相反応によって行った。この合成における反応温度の制御は、生成物 の熱分解を防ぐ意味で極めて重要な問題である。そこで本実験では、予めU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>のX



図 3-2 UCl<sub>5</sub>・tcac の合成装置

-35-

線回折を行って,強い発熱反応の原因となるUO。が混入していないことを確めた。 また、伊藤らの報告<sup>70</sup> に従って,U<sub>3</sub>O。とhcpのモル比を約1対15とした。

合成の手順は、先ず、図3-2に示した装置の三つロフラスコにU<sub>8</sub>O<sub>6</sub>(約5.99) を捜入し、一度反応系内を真空にした後、乾燥アルゴンを導入し、系内が大気圧に 達した後は塩化カルシウム・トラップを通じて放出する(1~数 bubble/sec)。次 に、リービッヒ冷却器の上方より、脱ガスした hcp(約17md)を三つロフラスコへ 流入させる。反応物は一定速度で回転攪拌を続けながら加熱し、100~105℃に8 ~10時間保つ。反応混合物が暗赤色となった後、装置を転倒し、F1(グラス・フ ィルター;Na5)で反応残渣の除去を行い、濾液を氷水で急冷すると、F2(グラ ス・フィルター;Na3)上に橙赤色の結晶が析出する。暗赤色の液は廃液槽へ移す。 最後に、温度計と洗浄用四塩化炭素溜とを交換(図3-2のJ)し、F2上の結晶 を四塩化炭素溜の装着に際して流入した微量の酸素或は水分によって、F1上で析出 した橙赤色結晶が少量緑色に変色するが、これは四塩化炭素に溶解しないので、F 2上の結晶に混入しない。こうして得られたF2上の橙赤色結晶は、UC1。の場合 と同様に乾燥アルゴン気流中で回収し、真空乾燥の後、真空またはアルゴン雰囲気 中で保存した。

生成物中のウランの定量は、UC1<sub>5</sub>の場合と同じ方法で行った。 tcac は酸塩化 物であるから、加水分解によって tcac 1 モル当り1 モルイオンの塩素イオンを生 じるが、この反応が緩慢なために、UC1<sub>5</sub>・tcac 水溶液の塩素イオン濃度に経時変 化が生じる。そこで本実験では、水溶液を10 日間密栓放置し、加水分解が定量的 に終了した後、硝酸銀を用いて電位差滴定法により塩素分析を行った。

分析値:U, 40.4%; C1, 35.4%; モル比C1/U, 6.08 計算値:U, 39.1%; C1, 34.9%; モル比C1/U, 6.00 第3節 磁化率および ESR の測定とその結果

3-3-1。 測 定

前章(2-3-1.)で述べた装置および方法により,液体ヘリウム温度から室 温迄の温度範囲で磁化率の温度依存性を、また、液体ヘリウム温度、液体窒素温度 および室温において、磁化率の磁場依存性を調べ、一方、液体窒素温度と室温の2 点で ESR 測定を行った。尚、反磁性補正値として、U(V)については Selwoud の書<sup>52)</sup> より引用し、他のものについてはパスカルの定数および構造補正値<sup>53)</sup>を用いた。そ の結果、 $\chi_{dia}$ (UC1<sub>s</sub>・tcac) = -256.1 × 10<sup>-6</sup> cgs/mol

3-3-2. 実験結果

UCl<sub>s</sub>・tcac の磁化率測定結果を $\chi_m$  – T曲線および,  $\chi_m^{-1}$  – T曲線として図 3 – 3 に示した。この図から明ら

かな様に、磁化率は室温か ら液体ヘリウム温度迄、温 度の低下と共に単調に増大 し、常磁性を示すが、 $\chi_m^{-1}$ -て曲線は上に凸となり、 100K以上ではキュリー則か らずれる。また、UC1<sub>5</sub>・tcac の磁化磁は、第2章で述べ たUC1<sub>5</sub>の場合とほゞ等し いことがわかる。この $\chi_m^{-1}$ -て曲線の傾きから有効磁気 モーメントを求めると、 30~100Kの温度範囲で は、 $\mu_{eff} = 1.33$  B。M.



-37-

(ワイス定数: -16.7), また 150 ~ 300 Kでは  $\mu_{eff}$  = 1.84 B。M。(ワイス定数: - 151.7) となる。この様な磁気モーメントの温度依存性は,定性的には,2-3 - 2. で記した様に,結晶場効果によると考えられるが,5 $f^{1}$ 電子配置の基底項  ${}^{2}F_{sy2}$ に対して2-5式から得られる $\mu_{eff}$  = 2.54 B。M。との相違は著しく,従って, 古典的な双極子モデルでは説明できないと考えられる。尚, $\chi_m を 1/T$ に対してプ ロットして1/T=0に外挿し,温度に依存しない常磁性を求めると,T.I。P.= 0.4 × 10<sup>-3</sup> cgs/mol となる。

図3-4は、磁化率の磁場依存性を表わしたものであるが、ここで磁化率の磁場 依存性が殆ど見られないことは、試料中に強磁性不純物の混入していない事を示し ている。



図 3-4 UCl<sub>5</sub>・tcac の磁化率の磁場依存性

UCl<sub>s</sub>・tcacのESR 測定では、図3-5に示した様に、異方性の見られない単一 シグナルが得られた。線幅は、この種の化合物に一般に見られる様に、非常にブロ

-38-

-ドであった。尚, このシグナルか ら求めた g値(L. N<sub>2</sub>)は1.16 であ り,前章で述べたUC1<sub>5</sub>(|g| =1.188)や,MUC1<sub>6</sub>タイプの化合物 ( $|g| = 1.0 \sim 0.2$ )<sup>9,24)</sup>にほゞ等し い。従って,この場合にも、2-3 -2.に記したと同様に、スピン軌 道相互作用と同程度の結晶場効果が 考えられる。

### 第4節考察

UCl<sub>s</sub>・tcac の結晶構造は報告され ていないが,先に述べた様に,その赤 外スペクトル測定より,UCl<sub>s</sub>・tppo<sup>72,75)</sup> (tppo:トリフェニルフォスフィン



図 3-5 UCl<sub>5</sub>·tcac のESR シグナル

オキサイド)の場合と同様に、tcac がその中の酸素原子によってウランに配位し、  $C_{4v}$ 対称結晶場を形成していると考えられる。しかし、Ryan<sup>76)</sup>が指摘した様に、 UC1<sub>s</sub>・tcac の電子スペクトル測定結果が、 $O_h$ 結晶場を持つUC1<sub>s</sub>の場合と類似で あること、更に、ESR シグナルより求めた g 値についても同様の関係があること から、UC1<sub>s</sub>・tcac の結晶場は非常に $O_h$  対称に近い $C_{4v}$  対称、或は僅かの $C_{4v}$  歪を持 つ $O_h$  対称結晶場であることが期待される。

そこで、第2章において行った  $O_h$ 結晶場に対する  $C_2$ 。 歪の効果に関する考察と同様の方法を用いて、僅かの  $C_4$ 。 歪を持つ  $O_h$  結晶場の評価を行うことによって、 UC1<sub>5</sub>・tcac の磁化率、 g 値および電子スペクトルの矛盾のない説明を試みた<sup>74)</sup>。

前章 (2 - 4 - 1.) では、 $O_n$  結晶場中の  $5f^1$  電子配置について考察し、結晶 場パラメータ  $(4, \Theta)$  およびスピン軌道結合定数  $(\zeta)$  の決定と、それらの値の

-39-

妥当性を示したが、本節では、 O<sub>h</sub> 結晶場に C<sub>av</sub>対称性を導入することによって更に 考察を進め、固有値および g 値に対する C<sub>av</sub> 歪の効果を評価する。

5 $f^{1}$ 電子系では、 $O_{h}$ 結晶場と スピン軌道相互作用によって、1 個の $\Gamma_{e}$ と2個の $\Gamma_{s}$ および $\Gamma_{r}$ 状態の 生じることを先に2-4-1.で 述べたが、更に $C_{40}$ 迄対称性が低 下すると、 $\Gamma_{s}$ 準位が $\Gamma_{e}$ と $\Gamma_{r}$ に分裂 すること(図3-6参照)が群論 により示される。そこで、対称性 の低減( $O_{h} \rightarrow C_{40}$ )に関して定量 的に考察を進めるために、先ず、 図3-7に示した $C_{40}$ 対称結晶場 を考え、その結晶場のハミルトニ アンを求めると3-1式となる。



尚, 図 3 - 7 において, a,b および c は中心から点電荷迄の距離を表わし,  $Z_1$  e と  $Z_2$  e はそれぞれの点電荷の電荷を表わす。また e は電子の電荷を意味する。一方 3 - 1 式において,  $O_n^m$  は Stevens の等価演算子<sup>TTD</sup> で,  $\alpha, \beta$  および r はその係数<sup>56)</sup> < r<sup>n</sup> > は 5 f 軌道の動径距離の n 乗平均値をそれぞれ意味する。 $H_{o_h}$  は  $O_h$  結晶場の ハミルトニアンであり、当然のことであるが、ここで新たに加わった 3 個のパラメ - タ (ε, δ, η) が、  $O_h$ 対称から $C_{4v}$ への対称性の低減を表わしている。 しかし、Selbin ら<sup>15)</sup>の指摘する 様に、一組のデータからこれらの パラメータ ( $\epsilon$ ,  $\delta$ ,  $\eta$ ) すべてに 対して一意的な値を求めることは 望めない。前節で述べた様に、 UCl<sub>5</sub>・tcac では C<sub>40</sub> 歪は小さいと 考えられるが、この場合  $\delta \geq \eta$ は  $\epsilon$  に比較してかなり小さい値にな ることから、O<sub>h</sub> 結晶場に対する C<sub>40</sub> 歪のハミルトニアンを1 個の パラメータ ( $\epsilon$ ) で近似し、O<sub>h</sub>



図3-7 UCl<sub>5</sub>・tcac の結晶場

結晶場およびスピン軌道相互作用のハミルトニアンに加える。

 $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_{0h} + \boldsymbol{H}_{s,0} + \boldsymbol{\varepsilon} \boldsymbol{O}_{2}^{0} \quad \dots \quad (3-2)$ 

但し、 $H_{o_h} \ge H_{s.o.}$ はそれぞれ2-3式と2-4式で定義したとおりである。表2-4のb欄に掲げた波動関数を基礎関数として行列要素を求めると、その結果は2-21式において $\tau = 0$  と置いたものとなり、これは $\Gamma_s$ および $\Gamma_r$ 状態に関する2つのエネルギー・マトリックス、3-3式および3-4式に簡約される。

3-3式および3-4式は丁度、 $C_{av}$  歪の作用によって $\Gamma_{av}$  状態が $\Gamma_{av}$  と $\Gamma_{av}$  状態に分裂し、全体として3個の $\Gamma_{av}$  と4個の $\Gamma_{av}$  状態が生じることに対応している。

*C*<sub>40</sub> 歪によって生じるエネルギーの変化は、*C*<sub>40</sub> 歪のパラメータ、 ε に種々の値を 代入して、3-3式および3-4式を対角化することによって得られ、その結果を ε-エネルギーのグラフで示せ

は図3-8となる。この図から 次のことがわかる。即ち,1) [ $\Gamma_{r} \rightarrow \Gamma_{r}$ ]の遷移エネルギーは  $\epsilon$ に関係なくほゞ一定である。 2)  $\Gamma_{s}$ および $\Gamma_{s}$ は $\epsilon$ の増大に伴 って分裂する。3)  $\epsilon$ の増大に 伴う [ $\Gamma_{r} \rightarrow \Gamma_{s}$ ]の遷移エネルギ ーの増大は著しい。

一方, 9 値については、3-4 式で明らかな様に, O<sub>k</sub> 結晶 場における Γ,準位が, C<sub>40</sub> 歪に よって生じる Γ,準位と殆ど結合 しないこと, また, 上の 1) に 示した関係から, 基底準位の波 動関数が殆ど変化しないことが



]3-8 O<sub>h</sub>に対するC<sub>40</sub>歪のバラメータ(ε)と エネルギー準位の関係

期待されるので、  $\epsilon$ の増大に対して g値はあまり変化しないと考えられる。そこで、  $O_h$ 結晶場に僅かの  $C_{4v}$  歪が存在する場合、 g値は近似的に  $O_h$ 結晶場に対する式で 求めることが可能と考えられる。<sup>15)</sup> こうして求めた g値と  $\epsilon$ の関係を図 3-9に示し た。

次に、歪のパラメータ、  $\epsilon$ を決定し、  $UCl_s$ ・tcac のエネルギー、 g 値および磁化 率測定結果の解釈を試みる。  $\epsilon$  の値の決定は、 2-4-2。 で述べた様に、  $\int_{s}^{s} \nu^{\gamma}$ 

-42-

ルの分裂幅を理想的な $O_h$ 結晶 場に対する歪の程度を表わす指 標と考えることによって行う。 表 3 - 1 に示した UCl<sub>s</sub>・tcac の電子スペクトル測定結果より、  $\Gamma_{s}$ の分裂幅は $800cm^{-1}$ と考え、こ の分裂幅に相当する $C_{40}$ 歪の程 度を図 3 - 8より求めると、 $\epsilon$ 



=  $420cm^{-1}$ が得られると同時に、この場合の各準位の相対エネルギーを読み取ること ができる。更に、  $\epsilon = 420cm^{-1}$ に相当する g値を図 3 - 9 から求めると g = -1.128

			ref. (9)			this	work
	Solid	in $C_6H_6$	in CS <sub>2</sub>	in CC14	in SOC12	found	Calcd
$\Gamma \rightarrow \Gamma$	_		, <b>—</b>		-	_	1783
17 18		—	4184	-	4184	—	4144
$\Gamma_7'$	-	6575	6757	6752	6784		6731
r.	-	9578	9381	9478	9592	· —	9001
18	<u> </u>	10357	10277	10395	10417	—	9796
$arGamma_6$	_	11675	11710	11682	11751 <i>cm</i> <sup>1</sup>	-	12822cm <sup>1</sup>
9-value	1,095	-	-		—	- 1.16	- 1.128

表3-1 UCl<sub>5</sub>・tcac のエネルギーレベルと9値

となる。以上の結果と実測値との比較を表3-2に示した。この表からわかる様に、 上に述べた考察によって、エネルギーとg値の全体について実測値をほゞ説明する ことができた。次に、2-4-1. で求めた $O_h$ 結晶場パラメー $g(4, \theta)$ およびス ピン軌道結合定数( $\zeta$ )と本節で求めた $C_w$ 歪のパラメー $g(\epsilon)$ を用いてUCl<sub>s</sub>・tcac の磁化率を計算し、実測値との比較を行う。

表3-2は、3-3式と3-4式に、 $\Delta = 2154cm^{-1}$ 、 $\Theta = 3661cm^{-1}$ 、 $\zeta = 1933cm^{-1}$ および  $\epsilon = 420cm^{-1}$ を代入して対角化することによって得た固有値および固有関数

-43-

エネルギー	
12822	0.82900   A > + 0.40596   B' > + 0.38465   B >
	$0.82900   \overline{A} > + 0.40596   \overline{B}' > + 0.38465   \overline{B} >$
	0.83763   C' >+ 0.45390   C >+ 0.27329   D' >+ 0.13288   D >
9796	$0.83763   \overline{C}' > + 0.45390   \overline{C} > + 0.27329   \overline{D}' > + 0.13288   \overline{D} >$
	0.55888   A > - 0.62645   B' > - 0.54334   B > - 0.62645   B' > - 0.54334   B > - 0.62645   B' > - 0.54334   B > - 0.62645   B' > - 0.62645
9001	0.55888   $\overline{A} > -$ 0.62645   $\overline{B}' > -$ 0.54334   $\overline{B} >$
	-0.15962   C' > -0.31055   C > +0.70473   D' > +0.61760   D >
6731	$-0.15962   \overline{C}' > -0.31055   \overline{C} > +0.70473   \overline{D}' > +0.61760   \overline{D} >$
	0.50826   C' > - 0.83368   C > - 0.07464   D' > - 0.20266   D >
4144	$0.50826   \overline{C}' > - 0.83368   \overline{C} > - 0.07464   \overline{D}' > - 0.20266   \overline{D} >$
	0.02039   A > + 0.66539   B' > - 0.74621   B >
1783	$0.02039   \overline{A} > + 0.66539   \overline{B'} > - 0.74621   \overline{B} >$
	-0.12067   C' > + 0.05008   C > + 0.65046   D' > - 0.74822   D >
0 cm <sup>-1</sup>	$-0.12067   \overline{C'} > + 0.05008   \overline{C} > + 0.65046   \overline{D'} > - 0.74822   \overline{D} >$

表3-2 UCl5・tcac のエネルギーと固有関数

である。尚,基礎関数(|A>, |B>, |B>, |C>, |C>, ………)は表2-4のb欄に 示したとおりである。高い励 起準位は,磁化率に対してほ とんど寄与しないので,表3 -2の基底,第1励起および 第2励起準位から,先に述べ たVan Vleckの磁化率の式 (1-16式)を用いて磁化率 を求め,実測値との比較を図 3-10に示した。この図で明 らかな様に,UCl<sub>5</sub>・tcacの



の比較(〇; ref.9)

-44-

磁化率に関して、測定誤差範囲で計算値と実測値との一致が得られた。

以上のことから、数値的に正確な一致は望めないにしても、全体的な傾向として、 UCl<sub>s</sub>・tcac に関しては、*Q<sub>h</sub>*結晶場に僅かの*C<sub>40</sub>*歪を考慮することによって、その電 子スペクトル、*9*値および磁化率を同時に矛盾なく説明し得ると結論される。

#### 第5節結 論

本章では、一連のUCl。附加化合物の合成に際して出発物質となるUCl。・tcacの 簡便な合成・回収および、その磁化率とESR 測定を行うと共に、電子スペクトル ・データと併せて測定結果の量子論的解釈を試みた。

UCl<sub>s</sub>・tcac は,前章で取り扱ったUCl<sub>s</sub>と同様,非常に不安定な化合物であるが, 図3-2に示した合成装置を用いて,合成,濾過,洗浄の後,乾燥アルゴンを満た したドライ・ボックス中で速かに回収すれば,固有の不安定さにも拘らず,比較的 容易に純粋な状態で得られることが判った。

UCl<sub>s</sub>・tcac において、ウラン・イオンに作用する結晶場は、UCl<sub>s</sub>(前章参照) の場合とは異なり、その構造上(図3-7参照) $C_{40}$ と考えられるにも拘らず、得 られたUCl<sub>s</sub>・tcac の磁化率(図3-3)および ESR 測定結果(図3-5)は、 UCl<sub>s</sub>のそれらに酷似している。従って、UCl<sub>s</sub>についても見られる傾向であるが、 UCl<sub>s</sub>・tcac 中でウランに作用する結晶場は、その構造から期待される様な低い対称 性( $C_{40}$ 対称)ではなく、これよりもかなり高い対称性を持ち、事実上、 $O_h$ 対称に 近く、換言すれば、僅かの $C_{40}$  歪を持つ $O_h$  対称であると考えられる。このことは、 ESR シグナルに異方性が見られないこととも一致する。

そこで本研究では、5f<sup>4</sup>電子配置にスピン軌道相互作用と、これと同程度のO<sub>k</sub>結晶場効果を考慮し、更に結晶場に対して僅かのC<sub>40</sub>歪を導入することによって、 測定結果(磁化率およびESR)と電子スペクトルの矛盾のない定量的解釈を試み、 満足な結果を得た。

従って、UCls・tcac の磁性および分光学的性質は、中心金属イオン即ち、ウラ

-45-

ン・イオンの不対電子がウランの5f軌道に局在し、5f<sup>1</sup>電子配置を形成している ことに帰因すると結論される。また、スピン軌道相互作用と結晶場効果の強さが同 程度となることが、4fに対する5f電子配置の特徴を示している。

# 第4章 UCl₅・tppと〔U<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>・tpa〕Clの合成と 磁化率およびESR

#### 第1節 序

第3章で述べたUCl<sub>s</sub>・tcacを出発物質として,一般式UCl<sub>s</sub>・L(L:N,P,As, S,Se,或はTeをドナー原子としてU(V)に結合する配位子)で表わされるU(V)化合 物の合成がSelbinら<sup>28,27)</sup>によって報告されている。前章で述べたUCl<sub>s</sub>・tcacや, UCl<sub>s</sub>・SOCl<sub>2</sub> およびUCl<sub>5</sub>・PCl<sub>5</sub>では,そのESRシグナルが非常にブロード(~ 1200 Gauss)で,また, $|g| = 1.1 \sim 1.2^{9,24}$ となり,U(V)の5f電子が強い局 在化を示すのに対して,P,Asなどをドナー原子とする化合物では比較的小さい線 幅(2~40 Gauss)のESRシグナルが得られ,またg値も自由電子の値(2.003) にほゞ等しく,これらの錯体分子中で自由ラジカル的状態が存在することを示唆す る。従って,これらの錯体の特徴は、5f電子の著しい非局在化にあると考えられ る<sup>26,27)</sup>。

一方,磁化率に関しては,室温でのみ測定が行われ,磁気モーメントの値で報告 されている<sup>26,27)</sup>。しかし,U(V)錯体のワイス定数は一般に大きいので,磁気モーメン トの値は殆どその意味を失っていることが多い<sup>23)</sup>。従って,これらの化合物の電子 状態を考える上で,磁化率の温度依存性の測定は非常に意味深い。そこで本章では, これらの化合物中から,磁化率の報告が全くないUC1<sub>5</sub>・tpp と ESR 測定の不十分 な [U<sub>2</sub>C1<sub>5</sub>・tpa]C1 を取り上げ,室温と液体窒素温度で ESR 測定を行うと共に, 室温から液体へリウム温度迄の温度範囲で磁化率測定を行った。

第2節 UCI₅・tpp と〔U₂CI₅・tpa〕CI の合成と分析結果

# 4-2-1. 試 薬

ベンゼン( $C_{s}H_{s}$ )およびトルエン( $C_{7}H_{s}$ ): E. Merck 社製(スペクトル級, 99.7%)を、予めアルゴン気泡を通して脱ガスした後、実験に供した。

-47-

トリフェニル・ホスフィン (Ph<sub>3</sub>P) およびトリフェニル・アルシン (Ph<sub>3</sub>As):

半井化学 K. K. 製(試薬特級)を予め真空乾燥した後,実験に供した。 八三酸化ウラン ( $U_3O_8$ ), ヘキサクロロ・プロペン ( $CC1_3CC1 = CC1_2$ ) および四 塩化炭素 ( $CC1_4$ ): 前章 (3 - 2 - 1) に記したとおりである。

#### 4-2-2. 実 験

UCl<sub>s</sub>・tcac では、tcac がその酸素原子によってウラン(V)に配位しているが、その結合は非常に弱く、容易に他の適当な配位子と置換され得ることを先に記した。 本章で述べるUCl<sub>s</sub>・tpp (tpp: Ph<sub>s</sub> P) および [U<sub>2</sub>Cl<sub>s</sub>・tpa] Cl (tpa: Ph<sub>s</sub>As) の合成は、この様なUCl<sub>s</sub>・tcac の特性に基づく Selbin らの合成法<sup>26,27)</sup>により行った。

図4-1は、本実験で使用したUCl<sub>s</sub>・tcac 溶液の合成装置を示したもので、 図 中 I および II は UC1.・t cac の合成装置(図3-2参照)であり、Ⅲは UC1.・t cac のベンゼン或はトルエン溶液の回収系である。合成法は次の通りである。先ず、Ⅰ の三つロフラスコにU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(約5.99)を挿入し、I、ⅡおよびⅢの系全体を一度真 空にした後、乾燥アルゴンで満たし、予め脱ガスしたヘキサクロロ・プロペン(約 17ml)を三つ口フラスコに流入する。反応は乾燥アルゴン気流中(1~数 bubble/ sec) で行い、コック6よりアルゴンを系外に放出する。尚、反応条件は前章(3-2-2)で示した通りであり、この間コック2、3、4、5および7は閉じておく。 反応後, 溶液をF1 (グラス・フィルター; Na.5)上に移し, コック4の操作によっ て,残存するU<sub>a</sub>O<sub>a</sub>およびUCl<sub>a</sub>・t cac の熱分解で生じる可能性のあるUCl<sub>a</sub>を除去 する。得られた反応溶液を氷水で冷却することによって、F2(グラス・フィルター; No.3) 上にUCL・t cacを析出させ、濾液はコック5の操作によって回収系(III)の廃液 槽へ移す。次に、アルゴン放出口をコック7に切り換え、コック4と5を操作して、 UCl<sub>s</sub>・t cac を CCl<sub>4</sub> で 数回洗浄する。 最後に,回収系(III)を回転して 溶液回収管を回 収位置に移し、UCl<sub>s</sub>・tcacのベンゼン溶液或はトルエン溶液を採取する。回収管の 取り外しに際しては、スリ合わせ部分に取り付けたゴム管を利用して、系内の気密



図 4 - 1 UCl<sub>5</sub>・tcac のペンゼン又はトルエン溶液合成装置

を維持し,回収管を完全に取り外すと同時にこれを密封し,乾燥アルゴンを満たし たドライ・ボックスに速やかに移す。

こうして得られたUCl<sub>s</sub>・tcacのベンゼン溶液をドライ・ボックス中で50~100md のビーカーに移して、脱ガスしたベンゼンで数倍に希釈した後、予め真空乾燥した リガンド(tpp 或は tpa)またはそのベンゼン溶液を加えると、直ちにUCl<sub>s</sub>・tcac

-49-

の暗褐色は消失し,緑色を呈する。この反応液を, tpp については約15分, tpa については約3時間回転攪拌した後に濾過し,得られた緑色微粉末状の沈澱をベン ゼンで十分洗浄して真空乾燥を行った。

得られたUCl<sub>s</sub>・tpp は緑色の微粉末状であり、その元素分析結果は次の通りである。

分析值:U, 33.6%; C, 36.5%; H, 2.6%

計算值:U, 35.1%; C, 31.9%; H, 2.2%

また、〔U,C1.・tpa〕C1 は淡緑色の微粉末状で、分析結果は次の通りである。

分析值: U, 41.0%; C, 20.5%; H, 0.8%

計算值: U, 41.9%; C, 19.0%; H, 1.3%

## 第3節 磁化率および ESR の測定とその結果

4-3-1. 測 定

先の章(2-3-1)で述べた装置および方法により,液体へリウム温度から室 温迄の温度範囲で磁化率の温度依存性を,また,液体へリウム温度,液体窒素温度 および室温において,磁化率の磁場依存性を調べ,一方,液体窒素温度および室温 の2点で ESR 測定を行った。尚,反磁性補正値として,U(V)については Selwood の書<sup>52)</sup>より引用し,他のものについてはパスカルの定数および構造補正値<sup>53)</sup>を用い た。その結果,

 $\chi_{dia}$  (UCl<sub>s</sub>·tpp) = - 343.8 × 10<sup>-6</sup> cgs/mol  $\chi_{dia}$  ([U<sub>2</sub>Cl<sub>s</sub>·tpa] Cl) = - 463.2 × 10<sup>-6</sup> cgs/mol

4-3-2。 実験結果

UCl<sub>s</sub>・tpp および  $[U_2Cl_s$ ・tpa ] Cl の磁化率測定結果を,それぞれ図 4 - 2 および図 4 - 3 に  $\chi_m$  - T 曲線と  $\chi_m^{-1}$  - T 曲線によって表わし,また,磁化率の磁場依存性を図 4 - 4 および図 4 - 5 にそれぞれ示した。両試料とも測定温度範囲において,

-50-

磁化率は温度の低下と共に増 大するが、〔U<sub>2</sub>C1<sub>6</sub>・tpa〕C1 では、測定温度範囲の全領域 で単調な増大が観測されるの ではなく, 25~60Kの範囲 で χ<sub>m</sub> - Τ グラフが上に凸の 曲線を示すことと,両試料と も高温部で比較的大きい常磁 性磁化率を示すという点にお いて, 第2章で述べたUC1。 や第3章のUC1,・tcacの磁化 率とはその傾向を異にしてい る。また, UC1.・tpp が40~ 80K を界として低温側と高 温側でそれぞれ Xm<sup>-1</sup>-Tの直 線性を示すのに対し,

[U<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>・tpa] C1 では,直線
性は約70 K以上の温度範囲で
のみ見られる。これらの直線
性より,それぞれの温度範囲
における有効磁気モーメント
を求めると,UCl<sub>3</sub>・tpp につ
いては,4~50 Kで
μ<sub>eff</sub>=1.92 B. M. (ワイス定数

:-16.1), 100 ~ 300 K で µ<sub>eff</sub>=2.79 B. M.(ワイス定数



-51-



図 4 – 4 UCl<sub>5</sub>・tpp の磁化率の磁場依存性



-52-

: -99.3)また、[U<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·tpa]Cl については、70~300 Kで $\mu_{eff}$ =2.83 B. M. (ワイス定数: -12.5)となる。UCl<sub>5</sub>·tpp の低温部における $\mu_{eff}$ =1.92 B. M. は、自由電子に対する値、1.73 B. M. に近いが、高温部における $\mu_{eff}$ =2.79 B. M. および [U<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·tpa]Cl の $\mu_{eff}$ =2.83 B. M. は、第2および第3章に記 した典型的なU(V)化合物に対する実測値、 $\mu_{eff}$ ~1.8 B. M. よりも、むしろU(IV) 化合物の実測値、 $\mu_{eff}$ =2.7~3.0 B. M.<sup>65)</sup> に一致すると考えられる。尚、両試 料とも、強磁性不純物を含まないことは、図4-4および図4-5に見られる  $\chi_m$ -H<sup>-1</sup> グラフの磁場依存性のない直線性から明白である。

UCl<sub>5</sub>・tpp と  $[U_2Cl_3, tpa]$  Cl のESRシグナルは, それぞれ図4-6と図4-7 に示したが, 第2章で述べたUCl<sub>5</sub> および, 第3章のUCl<sub>5</sub>・tcacのESR シグナ ルが非常にブロードで, また,  $|g| \approx 1.1$  であるのに対し, これらのESR シグナ ルは非常にシャープ (線幅: 10~17 Gauss) であり, また |g| は, UCl<sub>5</sub>・tpp に ついて 1.997 (R. T.), 2.060 (L. N<sub>2</sub>) および  $[U_2Cl_3, tpa]$  Cl について 1.995 (R. T.), 2.042 (L. N<sub>2</sub>) となり, ほゞ自由電子の g 値が得られた。

# 第4節 考 察

本章で述べるUCl<sub>s</sub>・tpp と  $[U_2Cl_s$ ・tpa] Cl の磁気的性質は,前節で述べた様に 互に類似しているが,八面体結晶場中にある 5 $f^4$  電子配置の系を仮定することによ って説明可能なUCl<sub>s</sub>やUCl<sub>s</sub>・tcac の場合とは明らかに相違があり,その特徴は ESR 測定において顕著に見られる。即ち,図4-6および図4-7に示した様に、 吸収位置が  $|g| \approx 2$ に対応し,かつ非常に線幅の狭い(約10 Gauss) これらの ESR シグナルは,UCl<sub>s</sub>・tpp および  $[U_2Cl_s$ ・tpa] Cl における自由電子の存在を 示唆しており,配位子 (tpp および tpa)が遊離基的な状態にあると考えられる。 そこで,Selbin ら<sup>26)</sup>は,比較的低いエネルギー状態のπ反結合を仮定し,これに よって5f 電子の著しい非局在化が生じるためにU(V)はむしろU(VI)の状態に近づき,

一方配位子は遊離基の性質を帯びてこのウランに結合している可能性を考えている。

-53-



図 4 - 6 UCl<sub>5</sub>・tpp のESR シグナル

図 4 – 7 〔 $U_2Cl_3$ ・tpa〕Cl @ESR > O f n

この様な考察は、確かに ESR シグナルの説明には有効である。但し、この場合、 ウランから tpp 或は tpa に移った電子が、 tpp 中の P原子或は tpa 中のAs 原子の p軌道に局在すれば、Murty  $\delta^{780}$  や Parrot  $\delta^{790}$  が示した超微細構造が ESR シグナ ルに現われるはずであるが、本研究で得た UCl<sub>5</sub>・tpp および  $\{U_2Cl_5\cdot tpa\}$  Cl の ESR 結果は、シャープな単一シグナルであり、上記の超微細構造を全く示さない。 従って、ウランから配位子に移った電子は、ドナー原子 (P或はAs) に局在して いないと考えねばならない。一方、この様なウラン(VI)塩化物と遊離基より成るとす る立場から導かれる磁化率は、自由電子の磁化率に等しく、 4 - 1 式で表わされる。

$$\chi_m = \frac{N \beta^2 \mu_{eff}^2}{3 \, \mathrm{kT}} \quad \dots \qquad (4-1)$$

但し,  $\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)} = 1.732$  B. M.

N:アボガドロ数、 $\beta$ :ボーア磁子, k:ボルツマン定数,

T:絶対温度

尚,〔U,Cl,·tpa〕Cl の構 造に関する報告はないが, Selbin  $5^{26}$  によれば、 🕅 4 - 8 に示す様に, UC15 の 二量体において, 2個のウ ランに共有されない塩素の 1個を tpaと置換したもの と考えられるので、ここで は先ず、〔U,Cl.・tpa〕Cl 中の2個のウランの内, 6 個の塩素で囲まれたウラン ・イオンがUC1。の場合に 等しい磁性を示すと共に, 他のウランと tpa は Selbin ら26 のモデルに従うと仮定 して実測値との比較を行っ た。結果は、図4-9およ び図4-10に示す様に実 測値と全く異なり,従って, 上に述べた Selbin ら<sup>26)</sup>のモ デルでは、UC1.・tpp およ



-55-

び〔U<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>・tpa〕Clの磁性 を全く説明できないと考え られる。

そこで本研究では, Selbin ら<sup>26)</sup>の推論とは全く 逆の仮定,即ち,配位子か らウラン・イオンへの電子 の移行を仮定して,プラス の遊離基の性質を帯びた配 位子が,4価の性質を持っ たウランに結合していると 考え,その磁性の解釈を試 みた。

ESR シグナルは、U(W) 錯体では一般に観測されな いので、Selbin ら<sup>260</sup>の考察 と同様に、配位子の遊離基 性から ESR 結果を説明す ることが可能である。



|4 − 10 [U₂Cl<sub>9</sub>·tpa ] Cl の磁化率と (Spin – Only 計算値)+(UCl₅の磁化率) の比較

次に、磁化率について考察する。 $5f^2$ 電子配置の基底項<sup>3</sup>H<sub>4</sub>に $O_k$ 対称結晶場が 作用すると、基底準位は $\Gamma_1$ (singlet)状態に、また第1励起準位は $\Gamma_4$ (triplet)状 態になる。基底準位( $\Gamma_1$ )は1次ゼーマン効果を持たないが、これは2次ゼーマン 効果によって第1励起準位( $\Gamma_4$ )と作用する。この時、励起項から生じた $\Gamma_4$ 状態の 1次ゼーマン効果による磁化率への寄与は殆ど無視し得る。実際、UC1<sup>2-</sup>型のU(IV)</sup> 錯体における温度に依存しない常磁性磁化率は、この様な観点から説明される。以 上は、いわゆるHutchison - Candela モデル<sup>800</sup>と呼ばれるものであるが、本章で取扱

-56-

う UCl<sub>s</sub>・tpp および  $[U_2Cl_s$ ・tpa ] Cl に関しては,  $O_h$  対称よりも $C_4$ の対称結晶場が 期待されるので, Lane  $\beta^{81}$ の報告に従い, Hutchison - Candela モデルに $C_4$ の対称 性を導入することによって考察を進める。 $O_h$  対称結晶場に $C_4$ の 歪が加わると, 上記 の $\Gamma_1$  は変化しないが,  $\Gamma_4$  は高エネルギーの $\Gamma_2$  (singlet) と低エネルギーの $\Gamma_5$ (doublet) に分裂し, 歪の増大に伴って,  $\Gamma_5$  は基底準位の $\Gamma_1$  に近づく。 この場合 にも基底準位 ( $\Gamma_1$ )には 1 次ゼーマン効果はないが, 歪によって生じた励起準位 ( $\Gamma_5$ ) とは 2 次ゼーマン効果によって作用し, この歪の増大に伴って $\Gamma_1 - \Gamma_5$  間のエ ネルギー差が小さくなるため, 2 次ゼーマン係数は相当大きくなる。従って, 極低



図 4 - 11 U(IV) 錯体 (6 配位) の磁化率<sup>81)</sup> (a)  $(UBr_4(Et_3AsO)_2], (b)UBr_4(Ph_3AsO)_2], (c) (UCl_4(Et_3AsO)_2],$ (d)  $(UBr_4(Et_3PO)_2), (e) (UCl_4(Ph_3AsO)_2), (f) (UBr_4(Ph_3PO)_2),$ (g)  $(UBr_6)^{-}, (h) (UCl_4(Et_3PO)_2), (i) (UCl_6)^{2^-}, (f) (UCl_4(Ph_3PO)_2).$ 

温(Γ, - Γ, 間のエネルギー差に比べて kT が十分小さい温度範囲)では、温度に依存しない大きい常磁性磁化率を示すが、温度の上昇に伴って、Γ, 状態の population が増大すると、2次ゼーマン効果の磁化率への寄与は急速に減少する。この様なモデ ルによって説明される U(M)錯体の磁化率温度曲線<sup>810</sup>を図 4-11 に示した。図中の曲 線(a)は、大きい正方晶形歪を持つ O<sub>b</sub> 対称結晶場中にある 5 f<sup>2</sup> 電子配置に特有の磁 化率曲線である。今仮に、2種の磁性イオン、正方晶形歪のある O<sub>b</sub> 対称結晶場を持 つU(M)イオンとO<sub>b</sub> 対称結晶場を持つ U(V)イオン、および遊離基からなる常磁性化 合物を考えると、その磁化率曲線は、高温部(室温付近)において U(M)イオンによ る比較的大きい値を示し、一方、低温部では U(M)イオンの磁化率は温度に依存しな くなるが、U(V)イオンおよび遊離基の寄与によって、温度の低下に伴う増大を示す と考えられる。また、U(V)イオンと遊離基の磁化率が温度の低下に伴って単調に増 大(下に凸)するのに対し、U(M)イオンの磁化率は図4-11 の(a)で見られる様に 或温度(仮に T'と呼ぶ)以下では一定値となるため、中間的な温度領域における化 合物の磁化率曲線は単調な増大を示さず、T'近傍で上に凸の曲線を示すことが期待 される。

従って、本研究で得た  $[U_{2}Cl_{3}$ ・tpa ] C1の磁化率温度曲線において、 25 ~ 60 K の温度範囲で特異的な曲線(上に凸)が観測されることを 4 - 3 - 2。 で指摘した が、これは今述べた様に、 tap と結合したウランが  $5f^{2}$  配置の性質を帯びることに 対応すると考えられる。また、 25 K以下での磁化率は、 tap と結合しない U(V) イオ ンと、配位子 (tap)の遊離基的性質によるものと考えられる。

一方,UCl<sub>s</sub>・tppの磁化率については,比較的低温部における磁化率の温度依存 性は主として配位子(tpp)の遊離基性に帰因し,室温迄の比較的高温部での大き い磁化率値(完全なU(V)化合物と考えられるUCl<sub>s</sub>・UCl<sub>s</sub>・tcacと比較して)は, ウラン・イオンが4価の性質を帯びるためと考えられる。

-58-

#### 第5節結 論

本章では、第3章で述べたUCl<sub>s</sub>・tcacを出発物質として、UCl<sub>s</sub>附加化合物、UCl<sub>s</sub>・tpp および〔U<sub>2</sub>Cl<sub>s</sub>・tpa〕Clの合成と磁化率および ESR 測定を行い、これ らの磁性が先の章で取扱った典型的なU(V)化合物(UCl<sub>s</sub>およびUCl<sub>s</sub>・tcac)の場 合と全く異なることを示すと共に、その解釈を試みた。

合成において出発物質となるUC1<sub>s</sub>・tcacは、第3章で述べた様に非常に不安定で あるため、合成およびその取扱いはすべて乾燥した不活性ガスで満たされたグロー ブ・ボックス中で行うことが望ましいが、装置および操作上の困難が著しい。そこ で、本研究において作成した装置(図4-1)を用いて、先ず出発物質である UC1<sub>s</sub>・tcac の合成、洗浄およびそのベンゼン溶液またはトルエン溶液の作成、回 収を行った後、乾燥アルゴンを満たしたドライ・ボックス内で、配位子の置換反応 を行う方法を用いた。

先の章で述べたUCl<sub>s</sub>やUCl<sub>s</sub>・tcacが褐色の非常に不安定な化合物であったのに 対し、本章で述べたUCl<sub>s</sub>・tppおよび〔U<sub>2</sub>Cl<sub>s</sub>・tpa〕Cl は、緑色を呈し、更に、前 二者に比べて比較的安定であることから、これらはU(V)化物にあって特異な存在と 考えられる。一方、磁気的性質についても、典型的なU(V)化合物の場合との相違が 観測され、特に ESR 測定においてその異いは著しく、自由電子の存在を示唆して いる。

従って、従来U(V)化合物と考えられていたUC1<sub>s</sub>・tpp および  $\{U_2C1_s, tpa\}C1$ において、配位子と結合したウランは、純粋な5 $f^1$ 電子配置を持たないと考えられ る。しかし、その磁性、特に磁化率をSelbin<sup>26)</sup> らの提唱したモデル、即ち、U(V) に配位子(遊離基)が結合しているとする観点から説明することはできない。結局、 これらの特異な磁性は、現時点では全く定性的ではあるが、Selbin  $6^{260}$ のモデルと は逆に、配位子からウランへ電子が移行する傾向を想定し、ウランに4価的な性質 を、また配位子には遊離基的な性質をそれぞれ考えることによって、その解釈が可 能になると結論される。

-59-

# 第5章 MUO<sub>3</sub>(M:Li, Na, K, Rb)の合成と 磁化率およびESR

#### 第1節 序

アクチニドの混合酸化物に関する研究は、原子力工学の分野から興味が持たれる ばかりでなく、電子工学材料として有用なランタニドの混合酸化物と関連して近年 大いに注目されており、その成果は、MTP International Review of Science<sup>82)</sup> や藤野<sup>83)</sup>の解説にまとめられている。その中でウラン混合酸化物に関する基礎的知 識は、UO<sub>2</sub> 燃料と金属F.P.との反応を理解する上で直接役立つものと考えられる。 取分け、アルカリ・ウラン混合酸化物の合成に関する研究およびその種々の物性を 調べることは、高速増殖炉における被覆管の破損に際し、U-Pu 混合酸化物燃料 と冷却材 (アルカリ金属) との反応の可能性が考えられることに関連して、極めて重 要である。以上の理由に加えて、第1章で述べた化学的・分光学的な興味に基づい て、本研究ではアルカリ・ウラン(V)混合酸化物 (MUO<sub>3</sub>: M=Li, Na, K, Rb)を 取り上げた。

MUO<sub>3</sub>を得る目的には、〔1〕ウラン(VI)化合物(M<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>)とUO<sub>2</sub>をウラン比として 1:1に混合した後、真空密封系内で加熱して反応させる方法<sup>18)</sup>、〔2〕M<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>を 水素気流中で加熱して還元する方法、〔3〕M<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>を不活性ガス気流中で高温に加 熱する方法<sup>84)</sup>が報告されているが、特に〔1〕の方法がよく用いられている。これ らの合成法は何れも、アルカリ・ウラン(VI)混合酸化物を出発物質としているのに対 して、Na UO<sub>3</sub>の合成に関しては、二酸化ウラン(UO<sub>2</sub>)と炭酸ナトリウムとの反応 による方法(5-1式参照)も報告されている<sup>84)</sup>。

既に、 Li UO<sub>3</sub>, Na UO<sub>3</sub>, KUO<sub>3</sub>および RbUO<sub>3</sub>の電子スペクトル 測定が

-60-

 $4000 \sim 40000 cm^{-1}$ の範囲で行われ,結晶場が $f \rightarrow f$ 遷移に対して大きい影響を与える事実が見出されている<sup>85)</sup>。また,KUO<sub>3</sub>とRbUO<sub>5</sub>に関しては,正八面体対称結晶場モデルを考え, $\Gamma_{r} \rightarrow \Gamma_{s}$ , $\Gamma_{r}$ , $\Gamma_{s}$ , $\Gamma_{s}$ の各遷移について計算値と実測値のよい一致が報告されている<sup>85)</sup>。

一方、LiUO<sub>3</sub>, NaUO<sub>3</sub>, KUO<sub>3</sub> および RbUO<sub>3</sub>の磁化率測定は, Kemmler – Sack ら<sup>21)</sup> によって 85 ~ 473 Kの範囲で行われ, 結果が Langevin – Debye 型の式 (1-1式参照)で表わせることが知られている。更に低温における磁化率は, Henrich<sup>220</sup> によって液体ヘリウム温度迄測定され, LiUO<sub>3</sub>の低温磁化率が, 19 K で磁気転移のピークを示し, また, NaUO<sub>3</sub> については 35 Kで同様の磁気転移<sup>220</sup> と共に、これに対応する入型の比熱異常が観測されている<sup>860</sup>。しかし、KUO<sub>3</sub> は, その結晶構造が酷似しているにも拘らず,同様の磁気転移は観測されず<sup>220</sup>, また, RbUO<sub>3</sub>の低温磁化率については報告の例がない。そこで本研究では、測定温度範 囲を低温側に拡張して,室温から約2 K 迄の範囲における MUO<sub>3</sub> (M:Li, Na, K, Rb)の磁化率測定を行うと共に、これらの混合酸化物の基底状態を調べる目的 で、ESR 測定を室温と液体窒温度の2 点で行った。

尚, MUO<sub>3</sub> に関して既に報告されている製法,結晶構造,物理化学的諸性質を表 5-1 に示した。

## 第2節 MUO<sub>3</sub>の合成と分析結果

5-2-1. 試 薬

二酸化ウラン(UO<sub>2</sub>): 住友金属鉱山K. K. 製で, 硝酸ウラニル → 重ウラン酸ア ンモン → U<sub>3</sub>O<sub>2</sub> → UO<sub>2</sub> の過程で製造されたもの。

炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):半井化学薬品K.K.製(試薬特級, 99.0%)

炭酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):半井化学薬品K.K.製(試薬特級, 99.5%, 500~

650℃で乾燥)

炭酸カリウム(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):半井化学薬品K.K.製(試薬特級, 99.5%, 250~300℃ -61-

表	5		1
---	---	--	---

	結晶学的性質	合成 法
LiUO3	菱面体晶系(LiNbO <sub>3</sub> 型 <sup>87)</sup> $a = 5.901 \text{\AA}, \alpha = 54^{\circ}36', z = 2,$ $d(\text{calc.}) = 7.67, d(\text{obs.}) = 7.469/cm^2$ $a = 4.039 \text{kX}, \alpha = 85.05^{\circ 89}$ は試料に問 題がある。	Li₂UO₄+UO₂混合粉末を真空封管中 650 ~750℃に加熱 <sup>18)</sup>
Na UO3	斜方晶系 (GdFeO <sub>3</sub> 型) a=5.775, b=5.905, c=8.25Å, z=4, d(calc.)=7.30, $d(obs.)=7.33 \frac{88,200}{2}$ $d(obs.)=7.33 \frac{9}{cal}$ $a=5.776, b=5.910, c=8.283Å^{840}$ $U-2O_{I}=2.09, U-4O_{II}=2.09Å で p$ $j=\nu$ 構造は存在せず <sup>840</sup> $P_{nma}$ の報告あり <sup>900</sup>	Na <sub>2</sub> UO <sub>4</sub> +UO <sub>2</sub> 混合粉末を真空封管中 650 ~ 700℃に加熱 <sup>18)</sup> 。 Na <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> を水素還元 <sup>91)</sup> (但し,純粋なも のは得難い。) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 2UO <sub>2</sub> 混合粉末をAr 気流中 で~ 1000℃に加熱 <sup>84)</sup> 。
KUO3	立方晶系 (CaTiO <sub>3</sub> 型) a=4.290Å, $z=1$ , $d(calc.)=6.84$ , d(obs.)=6.85 %/cm <sup>880</sup> a=4.291 kX <sup>910</sup> d(calc.)=6.84, $d(obs.)=6.85$ %/cm <sup>200</sup>	K <sub>2</sub> UO <sub>4</sub> + UO <sub>2</sub> 混合粉末を真空封管中 600 ~ 700℃に加熱 <sup>200</sup> 。
Rb UO <sub>3</sub>	立方晶系(CaTiO <sub>3</sub> 型) a=4.323Å, z=1, d(calc_)=7.63, d(obs_)=7.58 <i>9/cm</i> <sup>88)</sup>	Rb <sub>2</sub> UO <sub>4</sub> + UO <sub>2</sub> 混合粉末を真空封管中 400 ~ 500℃に加熱 <sup>20)</sup>

物 理化学的諸性質 黒紫色<sup>18)</sup>。希塩酸,希硫酸には不溶,希硝酸に可溶<sup>18)</sup>。 電子スペクトルはNaUO3のそれと類似<sup>86)</sup>。 磁化率 ( $\geq 80$ K)は、 $\chi = \frac{C}{T} + A$ において、C=0.050、A=320×10<sup>-6</sup>を示す<sup>38,21)</sup>。 低温(19K)で磁化率異常を示す<sup>22)</sup> 赤褐色<sup>20)</sup> 希硝酸に易溶<sup>20)</sup> 電子スペクトルは $KUO_3$ 又は $RbUO_3$ のそれと類似<sup>85)</sup>。  $\Delta H f^{\circ}(298 \text{ K}) = -357^{92}$ ,  $\Delta H f^{\circ}(1000 \text{ K}) = -344.2 \text{ kcal/mol}^{93}_{\circ}$ 31Kで入型の比熱異常を示す<sup>86)</sup>。 磁化率( $\geq$ 80K)は、 $x = \frac{C}{T} + A$ において、C=0.058、A=380×10<sup>-6</sup>を示す<sup>38,21)</sup>。 低温(35K)で磁化率異常を示す<sup>22)</sup>。 褐色20) 電子スペクトルは  $RbUO_3$  のそれと酷似 $^{85}$ 。 磁化率 (92~453K) は、 $\chi = \frac{C}{T} + A$ において、C=0.04、A=390×10<sup>-6</sup>を示す<sup>21)</sup>。 低温( $\geq$ Liq.He)で、LiUO<sub>3</sub>やNaUO<sub>3</sub>の様な磁化率異常を示さない<sup>22)</sup>。 淡褐色<sup>20)</sup>, Rb<sub>x</sub>UO<sub>3</sub>(0.8  $\leq x \leq 1$ )の不定比性がある<sup>94)</sup>。 電子スペクトルは0,結晶場で説明可能。 磁化率 (90~453K)は、 $\chi = \frac{C}{T} + A$ において、C=0.05、A=450×10<sup>-6</sup>を示す<sup>21)</sup>。

で乾燥)

炭酸ルビジウム(Rb,CO,):半井化学薬品K.K.製(試薬一級)

尚, 炭酸リチウム以外の炭酸アルカリは吸湿性が強いので, 予め 200 ~ 300℃で 約 12 時間真空乾燥した後実験に供し, また, 反応混合物の取扱いは, 乾燥アルゴ ンで満たしたドライ・ボックス中で行った。

#### 5-2-2。実 験

Na UO<sub>3</sub>の合成は先に記した様に, Bartrum  $6^{840}$ の方法に従い, 5-1式で示し た二酸化ウランと無水炭酸ナトリウムの反応により行った。先ず, モル比約2対 1.05のUO<sub>2</sub>と予め加熱真空乾燥した Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とを, 乾燥アルゴンで満たしたドライ ・ボックス中において十分混合攪拌した後, 磁製ボート(日本化学陶業K. K. 製: CB-Na 2, 12×9×60 m) に入れ, これを石英ガラス製反応管に捜入し, 反応 系内を真空(~10<sup>-8</sup> torr)に保ちながら, 抵抗炉によって約4時間100~200℃ に 加熱した(図5-1参照)。次に, 反応系内に乾燥したアルゴン・ガスを流入し, 徐々に昇温(約10°/min)して, 1000℃で約16時間反応させた。この時発生するCO ガスは, アルゴン気流により, 水銀バブラーを通じて系外に放出した。反応後, 磁 製ボート内には暗褐色粉末状の生成物が, また, ボート附近の反応管内壁には, 酸



図 5 - 1 MUO<sub>2</sub>の合成装置

-64-

化ナトリウムと考えられる無色の結晶の付着が僅かに認められた。

本実験では更に、LiUO<sub>3</sub>、KUO<sub>3</sub>およびRbUO<sub>3</sub>の合成についても、上述の NaUO<sub>3</sub>の場合と同様に、乾燥した二酸化ウランと炭酸アルカリとの混合粉末(モ ル比約2対1.05)を乾燥アルゴン気流中で加熱してMUO<sub>3</sub>を得る方法(5-2式 参照)を試みた。

測されず,また高温では,アルカ リ金属(酸化物)は原子番号の増 加に伴って蒸発しやすくなる傾向 があるので,KUO<sub>3</sub>とRbUO<sub>3</sub>の 合成においては,反応温度を700℃ 以下とする必要があった。反応の 終了は,X線回折結果と併せて, 生成物に希塩酸を加えてCO<sub>2</sub>が発 生しないことを確かめることによっ て確認した。

得られた生成物はそれぞれ,ア ルセナゾⅢを用いた比色分析<sup>96)</sup>に よるウランの定量と,X線回折 (図5-2参照)によって同定し た。尚,生成物中に,MUO<sub>3</sub>以外 のアルカリ、ウラン混合酸化物,





-65-
例えば $M_{s}UO_{4}$ や未反応の $UO_{2}$ が含まれていないことは、 図 5 - 2 に示した X 線回 折図から明らかである。

以上のことから、LiUO<sub>3</sub>, KUO<sub>3</sub>およびRbUO<sub>3</sub>についても、NaUO<sub>3</sub>と同様に5 - 2式の反応によって純粋なものが得られることが判明した<sup>96)</sup>。 尚,合成の条件と、 得られた生成物の色,ウラン分析結果およびX線回折結果は表 5 - 2に示す通りで ある。また、アルゴン気流中ではなく、真空系内で反応を行った場合にも同様の結 果が得られた。

化合物	合成条件	U分析值(%)	色	格子定数	
LiUO₃	550 ~ 800℃ 180 hr 真空又はAr 気流中	計算值: 81.25 実験值: 80.93	褐 紫 色	$\begin{cases} a = 5.94 \text{ Å} \\ \alpha = 54^{\circ}35' \end{cases} \begin{cases} a = 5.901 \text{ Å} \\ \alpha = 54^{\circ}36' \end{cases}$	
NaUO3	1000℃ 16 hr Ar 気流中	計算値: 77.03 実験値: 76.58	赤褐色	$a = 5.75 \text{ Å}$ $a = 5.775 \text{ Å}$ { $b = 5.86$ * { $b = 5.905$ $c = 8.18$ $c = 8.250$	
KUO₃	550 ~ 700℃ 240 hr 真空又は Ar 気流中	計算値: 73.21 実験値: 72.84	(淡)褐色	a = 4.30  Å * $a = 4.290 \text{ Å}$	
RbUO₃	550 ~ 700℃ 300 hr 真空又はAr気流中	計算値: 64.07 実験値: 63.55	淡褐色	a = 4.33  Å * $a = 4.323 \text{ Å}$	

表5-2 MUO。の合成に関する実験結果

\*印は文献88を表わす。

#### 第3節 磁化率および ESR の測定とその結果

5-3-1. 測 定

先の章(2-3-1)で述べた装置および測定法により, MUO<sub>3</sub>の粉末結晶を石 英ガラス管(内径約4,長さ約26,肉厚約0.5mm)に詰めたものを試料として,約 2 Kから室温迄の温度範囲で磁化率の温度依存性を,また,液体へリウム温度,液

-66-

体窒素温度および室温において、磁化率の磁場依存性を調べ、一方、液体窒素温度 および室温の2点で ESR 測定を行った。尚、試料の反磁性補正値として、U(V)に ついては Selwood の書<sup>52)</sup>より引用し、他のものについてはパスカルの定数<sup>53)</sup>を用い た。その結果は、

 $\chi_{dia} (Li UO_3) = -48.0 \times 10^{-6} \text{ cgs/mol}$  $\chi_{dia} (Na UO_3) = -53.8 \times 10^{-6} \text{ cgs/mol}$  $\chi_{dia} (KUO_3) = -61.9 \times 10^{-6} \text{ cgs/mol}$  $\chi_{dia} (Rb UO_3) = -69.5 \times 10^{-6} \text{ cgs/mol}$ 

MUO, (M:Li, Na, K, Rb)の磁化率測定結果は, 線として、 図5-3と図5-4 に示した。LiUO<sub>3</sub>とNaUO<sub>3</sub> の磁化率は(図5-3参照), 比較的高温部では図5-5に 示した Henrich<sup>22)</sup>の 測定結果 と同様に,温度の低下に伴っ て増大する滑らかな曲線を示 した。しかし低温部では, Henrich<sup>22)</sup>の場合にそれぞれ 19 K 或は 35 K 付近で磁化率 の急激な増大が見られるのに 対し、本実験結果では、それ ぞれ約16K或は32Kで極大

5-3-2. 実験結果



値を示して一旦下降し,極少 値を示した後, LiUO。 では 磁化率は殆ど変化しないが、 NaUO, では温度の低下と共 に急増し、2K付近に至って, 磁化率はほとんど増加しなく なる。また、従来、KUO,の 磁化率ではこの様な異常が現 われない22 とされていたにも 拘らず,図5-3に示した様 に、本実験結果約16 Kで、 LiUO。やNaUO。と同様,磁 化率曲線のピークが観測され た。更に、RbUO<sub>3</sub>において も、比較的ブロードではある が, 32~33 K で同様のピー クが観測された。一方、この



様な磁気異常の見られない高温部においても、 $\chi_m^{-1}$  - T 曲線(図5-4参照)は幾 らか上に凸となり、キュリー・ワイス則には従わない。尚、約160~300 Kの温度 範囲における有効磁気モーメントを $\chi_m^{-1}$  - T 曲線の傾きから求めると、すべての試 料に対して、 $\mu_{eff} = 1.4 \sim 2.0$  B. M. となり、LiUO<sub>3</sub> <NaUO<sub>3</sub> <KUO<sub>3</sub> <RbUO<sub>3</sub> の順に大きい値となる(表5-3参照)。また、 $\chi_m & e_1/T$ に対してプロットして 1/T = 0 に外挿し、温度に依存しない常磁性(T. I. P.)を求めると、2.6~4.3 × 10<sup>4</sup> cgs/mol となり、 $\mu_{eff}$ の場合と同様の順序で大きくなる(表5-3参照)。

図 5 - 6, 5 - 7, 5 - 8 および図 5 - 9 は,それぞれ LiUO<sub>3</sub>, NaUO<sub>3</sub>, KUO<sub>3</sub> および RbUO<sub>3</sub>の磁化率の磁場依存性を示したもので、〇印は本実験結果を,また

-68-



図 5 - 5 Henrich<sup>22)</sup>によるアルカリ・ウラン( $\nabla$ ) 混合酸化物の 磁化率( $\chi_n^1 - T$ )

●印はHenrich<sup>22)</sup>の測定値を表わしている。  $\boxtimes 5 - 6$ および $\boxtimes 5 - 7$ から明らかな 様に、LiUO<sub>3</sub>およびNaUO<sub>3</sub>に関する本実験結果では、液体窒素温度と室温におい て磁化率は磁場に依存せず、液体ヘリウム温度で僅かの磁場依存が観測されたのに 対し、Henrich<sup>22)</sup>の場合には、低温部で著しい磁場依存性が現われている。この様 な相違は、上に述べたLiUO<sub>3</sub>およびNaUO<sub>5</sub>の低温部における磁化率曲線がHenrich<sup>22)</sup> の場合と全く異なっていることに対応するものと考えられる。他方、KUO<sub>3</sub>(図 5 -8)およびRbUO<sub>3</sub>(図 5 - 9)については、液体ヘリウム温度、液体窒素温度お

-69-

表 5 – 3 MUO<sub>3</sub> (M:Li, Na, K, Rb)の磁化率・ESR 測定結果

				·	
		LiUO3	NaUO <sub>3</sub>	KUO <sub>3.</sub>	RbUO <sub>3</sub>
μ <sub>sff</sub> [ B. M. ]		1.43	1.88	2.04	1.95
(温度範囲)		200 ~ 300 K	180 ~ 300 K	180~300 K	160 ~ 300 K
T. I. P. (cgs/mol)		2.6 × 10 <sup>-4</sup>	3.0 × 10 <sup>-4</sup>	$4.3 \times 10^{-4}$	$4.2 \times 10^{-4}$
T max (K)		16.2	32	16	32 ~ 33
	R. T.	2.49	3.49	2.42	2.43
9 値	L. N <sub>2</sub>	2.57	4.0	2.61	2.48
ESRシグナル	R. T.	1314	1296	1581	1649
の綿幅〔Gauss〕	L. N <sub>2</sub>	1646	1726	× 1604	1654



図5-6 LiUO<sub>3</sub>の磁化率の磁場依存性 ●印はHenrichの値<sup>22)</sup>



よび室温の何れにおいても磁化率の磁場依存性は観測されなかった。 室温における ESR シグナル(微分曲線)を図 5 - 10 に示した。この図で明ら





 $RbUO_3$ の磁化率の磁場依存性



かな様に ESR シグナルはすべて単一シグナルで, LiUO。では僅かに異方性が現 われるが,他の試料については,ほとんど異方性は認められない。シグナルから求 めた 9 値は, 2.4 ~ 4.0 の範囲(表5-3参照)となり,図2-6に示した様な, 結晶場とスピン軌道相互作用とによる説明はできない。一方,液体窒素温度におけ る ESR シグナルにも,以上述べたと同様の性質が見られる。但し,表5-3に示 した様に,液体窒素温度における ESR シグナルは,室温の場合に比べて低磁場側 にシフト(9 値が増大)すると共に,その線幅の増大が観測された。この様な現象 は,先に記した磁化率の異常と共に,MUO。における何らかの磁気的秩序状態の存 在を示唆するものと考えられる。

#### 第4節考察

第2,3および第4章で述べた様に,著しい不安定さがU(V)化合物の特徴と考え られるのに反して,本章で取扱うMUO。(M:Li,Na,K,Rb)は,大気中に放置 しても変化せず,また常温では希硫酸或は希塩酸と反応しない非常に安定な化合物 であり,前述の典型的なU(V)化合物とは全くその化学的性質を異にする。

しかしながら、Kemmler-Sack<sup>85</sup>は、MUO<sub>8</sub>の電子スペクトル測定を行い、5 $f^{1}$ 電子配置を考えることによって結果の解釈が可能となることを報告している。また、 磁化率についても、不均化反応によってU(IV)とU(III)が存在する場合には、前章(4 -4)で述べたHutchison-Candela モデルに対応して、U(IV)による温度に依存しな い非常に大きい常磁性磁化率(図4-11参照)が観測されるはずであるが、実測 結果この様な現象は認められず、磁気異常の影響の無視し得る比較的高温部での磁 化率は、幾らか小さいが、一般的なU(V)化合物のそれに比較的近い値を示す。以上 のことから、MUO<sub>8</sub>は、化学的な安定性の点で、典型的なU(V)化合物とは性質を異 にするが、やはりウランは5価の状態で存在し、その基底電子配置は5 $f^{1}$ と考えら れる。

MUO<sub>3</sub>の結晶構造については、表5-1に記した様に、LiUO<sub>3</sub>はLiNbO<sub>3</sub>型菱面

-73-

体晶系<sup>877</sup>, NaUO<sub>3</sub>はGdFeO<sub>3</sub>型斜方晶系<sup>20,88)</sup>, またKUO<sub>3</sub>とRbUO<sub>3</sub>はCaTiO<sub>3</sub>型立 方晶系<sup>88)</sup>であることが知られている。この様に, MUO<sub>3</sub>では三種類の結晶構造が見 られるが,何れの場合にも,ウランの最隣接原子は6個の酸素であり, KUO<sub>3</sub>と RbUO<sub>3</sub>の場合に最も対称性が高く,図5-11に示す様に,立方晶型ペロブスカイ

ト構造であることから、これらの6 個の酸素がウランに対して0,結晶場 を形成する。また, NaUO, におい ても,ほゞ0,対称の結晶場と考えら れる。一方, Li NbO, の中性子回折 結果から<sup>97)</sup>, LiUO,は図 5-12 に 示す構造を持つと推定され,従って, LiUO, における結晶場は, O, 対称 が3回々転軸方向に歪むことによっ て形成される Can対称と考えられる。 しかし、LiUO。の電子スペクトル のパターンおよび吸収位置が, NaUO,やKUO,, RbUO,と酷似し ていることから、その結晶場におけ るC<sub>30</sub> 歪は相当小さく,実際には, 幾らかのCan 歪を持つOn 対称である と考えられる。

MUO<sub>3</sub>のESR 測定においては, 上述の様にO<sub>h</sub>対称結晶場を持つ KUO<sub>3</sub>とRbUO<sub>3</sub>および,ほゞO<sub>h</sub> 対称の結晶場を持つNaUO<sub>3</sub>に関し て,線幅が広く異方性のない単一シ



図5-11 ペロブスカイト構造(MUO<sub>3</sub>)



図 5-12 LiUO<sub>2</sub>の結晶場

-74-

グナルが観測されたが、これは2-4-1. で述べた、O<sub>h</sub>対称結晶場を持つU(V)化 合物の ESR シグナルの特徴と一致している。他方、LiUO<sub>3</sub>では、シグナルの位 置は KUO<sub>3</sub> や RbUO<sub>3</sub> の場合とほゞ等しいが、シグナルに異方性が認められた(図 5-10参照)。上述の如く、LiUO<sub>3</sub>におけるウランの回りの構造は図5-12であ り、その結晶場はC<sub>30</sub> 歪を持つO<sub>b</sub> 対称と考えられる。そこで先ず、結晶場の対称性 の観点から、LiUO<sub>3</sub> の ESR 結果の解釈を試みる。

第2章(2-4-1.)においては、 $O_h$ 結晶場中の「軌道に関し、4回々転軸を 量子化軸とした結晶場ハミルトニアン(2-7式)を用いて考察したが、本節では、  $C_{30}$  歪を評価する便宜上、3回々転軸を量子化軸として考察を進める。従ってここ では、 $O_h$  結晶場ハミルトニアン(2-7式)は、5-3式に書き改められる。

$$H_{o_{h}} = A_{4} \{ O_{2}^{0} + \frac{40}{\sqrt{2}} O_{4}^{3} \} + A_{5} \{ O_{5}^{0} - \frac{35\sqrt{2}}{4} O_{5}^{3} + \frac{77}{8} O_{5}^{6} \} \dots (5-3)$$

$$( \Box \cup, A_{4} = -\frac{7}{24} \cdot \beta \cdot \frac{2e^{2} < r^{4} >}{R^{7}} , A_{5} = \frac{1}{12} \cdot \gamma \cdot \frac{2e^{2} < r^{6} >}{R^{7}}$$

一方, LiUO<sub>3</sub>の $C_{30}$ 結晶場(図5-12参照)のハミルトニアンは5-4式となる。

$$\begin{aligned} H_{c_{3v}} &= <\mathbf{r}^{2} > \cdot \alpha \cdot A_{2}^{0} \cdot O_{2}^{0} + <\mathbf{r}^{4} > \cdot \beta \{A_{4}^{0} O_{4}^{0} + A_{4}^{3} O_{4}^{3}\} \\ &+ <\mathbf{r}^{6} > \cdot \gamma \{A_{6}^{0} O_{6}^{0} + A_{6}^{3} O_{6}^{3} + A_{6}^{6} O_{6}^{6}\} \dots (5-4) \end{aligned}$$

$$(\square \cup, A_{2}^{0} = \frac{3}{4} \operatorname{ze}^{2} \sum_{i=1}^{2} \frac{3 \cos^{2} \theta_{i} - 1}{R_{i}^{5}}$$

$$A_{4}^{0} = \frac{3}{64} \operatorname{ze}^{2} \sum_{i=1}^{2} \frac{35 \cos^{4} \theta_{i} - 30 \cos^{2} \theta_{i} + 3}{R_{i}^{5}}$$

$$A_{4}^{0} = \frac{3}{64} \operatorname{ze}^{2} \sum_{i=1}^{2} \frac{\sin^{3} \theta_{i} \cdot \cos \theta_{i}}{R_{i}^{5}}$$

$$A_{4}^{0} = -\frac{3 \cdot 35}{8} \operatorname{ze}^{2} \sum_{i=1}^{2} \frac{\sin^{3} \theta_{i} \cdot \cos \theta_{i}}{R_{i}^{5}}$$

$$A_{6}^{0} = \frac{3}{16^{2}} \operatorname{ze}^{2} \sum_{i=1}^{2} \frac{231 \cos^{6} \theta_{i} - 315 \cos^{4} \theta_{i} + 105 \cos^{2} \theta_{i} - 5}{R_{i}^{7}}$$

$$A_{6}^{0} = -\frac{2 \cdot 3^{2} \cdot 5 \cdot 7}{16^{2}} \operatorname{ze}^{2} \sum_{i=1}^{2} \frac{\sin^{3} \theta_{i} \cdot (11 \cos^{3} \theta_{i} - 3 \cos \theta_{i})}{R_{i}^{7}}$$

$$A_{6}^{0} = \frac{3}{2^{2} \cdot 7 \cdot 22} \operatorname{ze}^{2} \sum_{i=1}^{2} \frac{\sin^{6} \theta_{i}}{R_{i}^{7}}$$

-75-

 $\theta_1 = \theta + \varepsilon$ ,  $\theta_2 = \theta - \varepsilon$ ,  $R_1 = R - \tau$ ,  $R_2 = R + \tau$ ,  $\theta = \tan^{-1}\sqrt{2}$ 

尚、  $\epsilon \ge \tau$  はそれぞれ角度と距離の歪を表わすパラメータである。先に述べた様に、 Li UO<sub>3</sub> の電子スペクトル結果が、非常に O<sub>4</sub> 対称に近い結晶場の存在を示唆してい ること<sup>85)</sup>を考慮して、 今  $\epsilon/\theta \ll 1$ 、  $\tau/R \ll 1$  とすれば、 5 – 4 式は 5 – 5 式で近似 される。

従って、LiUO<sub>s</sub>の結晶場ハミルトニアンは、 $O_h$ 対称に関する項( $H_{oh}$ )と比較的小 さい $C_{sv}$ 歪に関する項( $H_{add}$ )によって構成される。

先ず、2-4-1. で表2-4を求めたと同様に、自由な7個のf軌道波動関数 を基礎関数として5-3式に関して対角化を行うと、表5-4の(a)欄に記した固有 値および固有関数が得られる。次に、(a)欄の3個のレベル( $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_5$ ,  $\Gamma_4$ )の各々に スピン軌道相互作用(2-8式)を考慮することによって(b)欄が求められる。(b)欄 に示したこれらの14個の波動関数について、更にスピン軌道相互作用のハミルト ニアンに対する非対角要素を求めると、その結果は、5-6、5-7、5-8式で 示した3個のエネルギー・マトリックスにまとめられる。

$$\Gamma_{6} : | \Delta + \Theta + 3/2 \cdot \zeta | \qquad (5-6)$$

$$\Gamma_{8} : | \Delta + \Theta - 3/4 \cdot \zeta \quad 3\sqrt{5}/4 \cdot \zeta | \qquad (5-7)$$

$$\Gamma_{7} : | \Delta - 1/2 \cdot \zeta \quad \sqrt{3} \cdot \zeta | \qquad (5-7)$$

$$\Gamma_{7} : | \Delta - 1/2 \cdot \zeta \quad \sqrt{3} \cdot \zeta | \qquad (5-8)$$

$$-76-$$

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
(a) .	(b)
$ \Gamma_{4} : \frac{1}{7} (4\Theta + \Delta)   \delta_{1} > = 1/6 (4Y_{3}^{0} - \sqrt{10}Y_{3}^{*3} + \sqrt{10}Y_{3}^{*3})   \delta_{2} > = 1/\sqrt{6} (-Y_{3}^{-1} + \sqrt{5}Y_{3}^{*2})   \delta_{3} > = 1/\sqrt{6} (-Y_{3}^{*1} + \sqrt{5}Y_{3}^{-2}) $	$\begin{split} \Gamma_6 : & \Delta + \Theta + \frac{3}{2} \zeta \\ &  A\rangle = 1/\sqrt{3} \left(  \overline{\delta}_1\rangle - \sqrt{2}  \delta_2\rangle \right) \\ &  \overline{A}\rangle = 1/\sqrt{3} \left(  \delta_1\rangle + \sqrt{2}  \overline{\delta}_3\rangle \right) \\ \Gamma_8 : & \Delta + \Theta - \frac{3}{4} \zeta \\ &  B'\rangle =  \overline{\delta}_2\rangle \\ &  \overline{B}'\rangle =  \delta_3\rangle \\ &  C'\rangle = 1/\sqrt{3} \left(\sqrt{2}  \overline{\delta}_1\rangle +  \delta_2\rangle \right) \\ &  \overline{C}'\rangle = 1/\sqrt{3} \left(\sqrt{2}  \delta_1\rangle -  \overline{\delta}_3\rangle \right) \end{split}$
$     \Gamma_{5} : -\frac{1}{7} (3\theta - 4) \\      \varepsilon_{1} > = -1/\sqrt{2} (Y_{3}^{+3} + Y_{3}^{-3}) \\      \varepsilon_{2} > = 1/\sqrt{6} (\sqrt{5} Y_{3}^{-1} + Y_{3}^{+2}) \\      \varepsilon_{3} > = 1/\sqrt{6} (\sqrt{5} Y_{3}^{+1} - Y_{3}^{-2}) $	$\Gamma_{8} : \Delta + \frac{1}{4}\zeta$ $ B >= 1/3 (2\sqrt{2}   \epsilon_{3} >+  \overline{\epsilon_{2}} >)$ $ \overline{B} >= 1/3 (  \epsilon_{3} >- 2\sqrt{2}   \overline{\epsilon_{2}} >)$ $ C >= 1/\sqrt{3} (  \epsilon_{2} >-\sqrt{2}   \overline{\epsilon_{1}} >)$ $ \overline{C} >= 1/\sqrt{3} (  \overline{\epsilon_{3}} >+\sqrt{2}   \epsilon_{1} >)$ $\Gamma_{7} : \Delta - \frac{1}{2}\zeta$ $ D' >= 1/\sqrt{3} (\sqrt{2}   \epsilon_{2} >+  \overline{\epsilon_{1}} >)$ $ \overline{D}' >= 1/\sqrt{3} (\sqrt{2}   \overline{\epsilon_{3}} >-   \epsilon_{1} >)$
$\Gamma_{2} : -\frac{3}{7}(\theta + 2 \Delta)$ $ \beta\rangle = 1/3(\sqrt{5}Y_{3}^{0} + \sqrt{2}Y_{3}^{+3} - \sqrt{2}Y_{3}^{-3})$	$\Gamma_{7} : 0$ $ D\rangle =  \overline{\beta}\rangle$ $ \overline{D}\rangle =  \beta\rangle$

表5-4 正八面体結晶場中にある5 $f^1$ 系のエネルギーレベルと固有関数

(a) は $O_h$ 結晶場によるf軌道の分裂によって生じる各状態を示し、(b) は更にスピン関数  $(m_s = \pm 1/2)$  を組合せたものを示す。

尚, (a)の軌道関係 |  $\delta$  >, |  $\epsilon$  >, |  $\beta$  >  $cm_s = -1/2$ のスピン関係を組合せた場合をそ れぞれ |  $\overline{\delta}$  >, |  $\overline{\epsilon}$  >, |  $\overline{\beta}$  > で示した。  $\overline{\nabla}$ ,  $\Delta = \frac{7}{35} \left\{ 5 \cdot \frac{e^2 \langle \mathbf{r}^4 \rangle}{\mathbf{p}^5} - \frac{45}{13} \cdot \frac{e^2 \langle \mathbf{r}^6 \rangle}{\mathbf{p}^7} \right\}$ 

$$\Theta = \frac{7}{33} \left\{ 4 \cdot \frac{e^2 \langle \mathbf{r}^4 \rangle}{R^5} + \frac{30}{13} \frac{e^2 \langle \mathbf{r}^6 \rangle}{R^7} \right\} \qquad \forall \mathbf{b} \mathbf{a}_{\mathbf{c}}$$

勿論,以上の結果は,4回々転軸を量化軸として求めた2-9,2-10,2-11 式にそれぞれ等しい。ただ行列の基礎関数が異なっているだけである。即ち,4回

-77-

々転軸を量子化軸とした場合の基礎関数が表2-4の(b)欄に示したものであったの に対し、ここでは(3回々転軸が量子化軸)、表5-4の(b)欄に示した波動関数を 基礎関数として用いた。9値は、5-8式を対角化して得られる2つの固有値のう ち、低エネルギーのものに対応する固有関数、即ち基底準位のクラマース・二重項 から求められ、5-9式で表わされる。

次に、以上述べた O<sub>n</sub> 結晶場に対する考察に、摂動として 5 - 5 式の C<sub>30</sub> 歪に関す る項(H<sub>add</sub>)を導入する。ここでは、考慮すべき歪が徴少であると考えられるので、 一次摂動論によって基底準位のクラマース・二重項を求めると、 5 - 10 式となる。

 $|\pm\rangle = |\Gamma_{1\pm}\rangle + C_1 |\Gamma_{1\pm}\rangle + C_2 |\Gamma_{1\pm}\rangle$  .....(5-10)

$$\begin{array}{ll}
\left| \Gamma_{7+} \right\rangle &= \sin \phi \left| \overline{\mathrm{D}}' \right\rangle - \cos \phi \left| \overline{\mathrm{D}} \right\rangle \\
\left| \Gamma_{7-} \right\rangle &= \sin \phi \left| \overline{\mathrm{D}}' \right\rangle - \cos \phi \left| \overline{\mathrm{D}} \right\rangle \\
\left| \Gamma_{8+} \right\rangle &= \sin \psi \left| \overline{\mathrm{C}}' \right\rangle - \cos \psi \left| \overline{\mathrm{C}} \right\rangle \\
\left| \Gamma_{8-} \right\rangle &= \sin \psi \left| \overline{\mathrm{C}}' \right\rangle - \cos \psi \left| \overline{\mathrm{C}} \right\rangle \\
\left| \Gamma_{8+} \right\rangle &= \cos \psi \left| \overline{\mathrm{C}}' \right\rangle + \sin \psi \left| \overline{\mathrm{C}} \right\rangle \\
\left| \Gamma_{8+} \right\rangle &= \cos \psi \left| \overline{\mathrm{C}}' \right\rangle + \sin \psi \left| \overline{\mathrm{C}} \right\rangle
\end{array}$$

佀

$$\tan 2\phi = \frac{2\sqrt{3}}{4/\zeta - 1/2} , \quad \tan 2\psi = \frac{3\sqrt{5}/2}{\theta/\zeta - 1}$$

$$C_{1} = \frac{\langle \Gamma_{1\pm} | H_{add} | \Gamma_{8\pm} \rangle}{W_{8}} , \quad C_{2} = \frac{\langle \Gamma_{1\pm} | H_{add} | \Gamma_{8\pm} \rangle}{W_{8}'}$$

$$W_{8} = \Theta + \{\sqrt{3} \cot \phi - 3\sqrt{5}/4 \cot \psi - 1/4\} \zeta$$

$$W_{8}' = \{\sqrt{3} \cot \phi + 3\sqrt{5}/4 \cot \psi + 3/4\} \zeta$$

尚,  $C_1$ ,  $C_2 \ll 1$  であるから,  $C_1 \ge C_2$  の 2 次以上の項を無視すると, g 値は 5 - 11 および 5 - 12 式で表わされ, 僅かの $C_3v$  歪が存在する場合のg 値は,  $O_h$  結晶場に おける g 値 ( $g_0$ ) を重心として僅かの異方性を持つと結論される。

$$\begin{split} & \mathfrak{f}_{r} = 2 < \pm |\vec{1}_{z} + 2\vec{s}_{z}| \pm > = \mathfrak{f}_{0} - 2\delta \qquad (5-11) \\ & \mathfrak{f}_{\perp} = < + |\vec{1}_{*} + 2\vec{s}_{*}| - > = \mathfrak{f}_{0} + \delta \qquad (5-12) \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = < + |\vec{1}_{*} + 2\vec{s}_{*}| - > = \mathfrak{f}_{0} + \delta \qquad (5-12) \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = \langle \vec{1}_{*} + 2\vec{s}_{*} | - \rangle = \mathfrak{f}_{0} + \delta \qquad (5-12) \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = \langle \vec{1}_{*} + 2\vec{s}_{*} | - \rangle = \mathfrak{f}_{0} + \delta \qquad (5-12) \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = \langle \vec{1}_{*} + 2\vec{s}_{*} | - \rangle = \mathfrak{f}_{0} + \delta \qquad (5-12) \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = \langle \vec{1}_{*} + 2\vec{s}_{*} | - \rangle = \mathfrak{f}_{0} + \delta \qquad (5-12) \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = \langle \vec{1}_{*} + 2\vec{s}_{*} | - \rangle = \mathfrak{f}_{0} + \delta \qquad (5-12) \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = \langle \vec{1}_{*} + 2\vec{s}_{*} | - \rangle = \mathfrak{f}_{0} + \delta \qquad (5-12) \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = \langle \vec{1}_{*} + 2\vec{s}_{*} | - \rangle = \mathfrak{f}_{0} + \delta \qquad (5-12) \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = \langle \vec{1}_{*} + 2\vec{s}_{*} | - \rangle = \mathfrak{f}_{0} + \delta \qquad (5-12) \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = \langle \vec{1}_{*} + 2\vec{s}_{*} | - \rangle = \mathfrak{f}_{0} + \delta \qquad (5-12) \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = \langle \vec{1}_{*} + 2\vec{s}_{*} | - \rangle = \mathfrak{f}_{0} + \delta \qquad (5-12) \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = \langle \vec{1}_{*} + 2\vec{s}_{*} | - \rangle = \mathfrak{f}_{0} + \delta \qquad (5-12) \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = \langle \vec{1}_{*} + 2\vec{s}_{*} | - \rangle = \mathfrak{f}_{0} + \delta \qquad (5-12) \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = \langle \vec{1}_{*} + 2\vec{s}_{*} | - \rangle = \mathfrak{f}_{0} + \delta \qquad (5-12) \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = \langle \vec{1}_{*} + 2\vec{s}_{*} | - \rangle = \mathfrak{f}_{0} + \delta \qquad (5-12) \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = \langle \vec{1}_{*} + 2\vec{s}_{*} + 1/\sqrt{2} \sin\phi \cdot \sin\psi + 1/\sqrt{2}\sin\phi \cdot \cos\psi + 2\sqrt{2/3} \cos\phi \cdot \cos\psi + \delta \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = -\mathfrak{f}_{\perp} + 1/\sqrt{2} \sin\phi \cdot \sin\psi + 1/\sqrt{2} \sin\phi \cdot \cos\psi + 2\sqrt{30} \ d\cos\phi \cdot \sin\psi + \delta \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = -\mathfrak{f}_{\perp} + 1/\sqrt{2} \delta d' \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = -\mathfrak{f}_{\perp} + 1/\sqrt{2} \delta d' \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = -\mathfrak{f}_{\perp} + 1/\sqrt{2} \delta d' \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = -\mathfrak{f}_{\perp} + 1/\sqrt{2} \delta d' \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = -\mathfrak{f}_{\perp} + 1/\sqrt{2} \delta d' \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = -\mathfrak{f}_{\perp} + 1/\sqrt{2} \delta d' \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = -\mathfrak{f}_{\perp} + 1/\sqrt{2} \delta d' \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = -\mathfrak{f}_{\perp} + 1/\sqrt{2} \delta d' \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = -\mathfrak{f}_{\perp} + 1/\sqrt{2} \delta d' \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = -\mathfrak{f}_{\perp} + 1/\sqrt{2} \delta d' \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = -\mathfrak{f}_{\perp} + 1/\sqrt{2} \delta d' \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = -\mathfrak{f}_{\perp} + 1/\sqrt{2} \delta d' \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = -\mathfrak{f}_{\perp} + 1/\sqrt{2} \delta d' \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = -\mathfrak{f}_{\perp} + 1/\sqrt{2} \delta d' \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = -\mathfrak{f}_{\perp} + 1/\sqrt{2} \delta d' \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = -\mathfrak{f}_{\perp} + 1/\sqrt{2} \delta d' \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = -\mathfrak{f}_{\perp} + 1/\sqrt{2} \delta d' \\ & \mathfrak{E}_{\perp} = -\mathfrak{f}_{\perp} + 1/\sqrt{2} \delta d' \\$$

そこで、LiUO<sub>3</sub>のg値の異方性(ð)を図5-12に示した構造から概算するとる≈ 88.5・ $\lambda \approx 1.2$ となり、かなり大きい異方性が得られる。しかし、電子スペクトル 測定は非常にO<sub>4</sub>対称に近い結晶場を示唆しており、実際には、歪のパラメータ入 は結晶構造から単純な点電荷モデルによって得られる値に比較してはるかに小さく、 本測定結果(ESR)の様に、シグナルに僅かの異方性を生じる程度に留まるもの と考えられる。尚、 ð の算出に際し、KUO<sub>3</sub> と RbUO<sub>3</sub> の電子スペクトルに関する Kemmler-Sack<sup>85)</sup>の報告より、 $A = 3900 cm^{-1}, G = 4100 cm^{-1}, \zeta = 1770 cm^{-1}, acc$ < $r^2 > = 1.86$ (a.u.)<sup>2</sup>とした。

以上の考察によって、LiUO。のESR シグナルに僅かの異方性があり、その吸 収位置はKUO。およびRbUO。とほゞ等しいという実験結果を説明することができ る。しかしそのg値は、先にも述べたが、図2-6に示した様な結晶場効果とスピ

-79-

ン軌道相互作用のみから説明することはできない。この点については,温度の低下 に伴う9値と線幅の増大,および,低温部での異常な磁化率曲線と併せて後述する。

MUO<sub>3</sub>の磁化率測定の結果,何らかの磁気的秩序状態の存在を示唆する磁化率曲線のピークが低温部(33 K 以下)において観測されたが、ここでは先ず、この様な磁気異常の影響を殆ど無視し得る高温部の磁化率について考察する。MUO<sub>3</sub>において、ウランの基底電子配置は 5 $f^1$  であり、またこのウラン・イオンの受ける結晶場は $O_h$  対称或はほ  $S O_h$  対称と考えられることを先に述べた。従って、基底準位は $\Gamma_4$ 、第1 励起準位は $\Gamma_8$  状態であり、またそのエネルギー差(W<sub>8</sub>)は、Kemmler-Sack<sup>85)</sup>の電子スペクトル測定により 4200 ~ 4400 cm<sup>-1</sup> と考えられる。そこで、W<sub>8</sub>  $\gg$  kT という仮定に基づけば、1 - 16 式から磁化率は 5 - 13 式で表わされる。

但し、
$$\Sigma |< \Gamma_7 |\vec{1} + 2\vec{s} |\Gamma_7 >|^2 = 2 |\cos^2 \phi - 4/\sqrt{3} \cdot \sin \phi \cdot \cos \phi|^2$$
  
tan  $2\phi = \frac{2\sqrt{3}}{4/\zeta - 1/2}$ 

5-13 式の第1項は常磁性磁化率の温度依存性を,また第2項は温度に依存しない 部分を表わしている。結晶場のパラメータ,  $\Delta$ および $\Theta$ とスピン軌道結合定数くの うち,  $\Delta$ が結晶場強度の変化に対して敏感であり,他のパラメータは殆ど変化しな い<sup>21,16)</sup> ことから, MUO<sub>3</sub>における U - O距離と磁化率の間に次の様な関係が考えら れる。即ち,U - O距離が短かくなると共に結晶場は強く, $\Delta$ は大きくなるため, 5-13 式の第1項(温度依存性)が小さい値となる。一方,結晶場強度の増大に伴 って,基底と第1励起準位間のエネルギー差が増大するため、5-13 式の第2項も また減少する。結局,U - O距離が短かくなるに従って, $\chi_m^{-1}$ -T曲線の傾きが増大 すると共に,磁化率は減少すると結論される。実際,MUO<sub>3</sub>のU - O距離が,表5 - 1 に記した様にNaUO<sub>3</sub> <KUO<sub>3</sub> <RbUO<sub>3</sub>の順に長くなっていることから,上記 の考察に基づいて、図5-3と図5-4における比較的高温部の磁化率曲線、およ び表5-3に示した有効磁気モーメントと温度に依存しない常磁性磁化率に関する 本実験結果の傾向を説明することができる。更に、先に図5-3で示した様に、 MUO<sub>3</sub>の高温部での磁化率が典型的なU(V)化合物(塩化物)に比べてかなり小さい 値(室温では1/2~2/3)を示すことについても、両者の結晶場強度の違いから上 記の結晶場強度と磁化率の関係に基づいて説明される。即ち、U(V)塩化物ではウラ ンから最隣接元素迄の距離が2.4~2.7 Åであるのに対し、MUO<sub>3</sub>ではこれが2.1 ~2.2 Åとかなり短かく、更に最隣接元素の負電荷も塩素より大きいことから、 MUO<sub>3</sub>の結晶場は塩化物の場合に比べてかなり強いと考えられる。従って、上の考 察によれば、MUO<sub>3</sub>の磁化率は、塩化物の場合に比較して、その値および温度依存 性のかなり小さいことが期待される。実際、MUO<sub>3</sub>のスピン軌道結合定数および結 晶場パラメータとして、先に述べたKemmler-Sack<sup>85)</sup>の値、 $\zeta = 1770 cm^{-1}$ ,  $d = 3900 cm^{-1}$ ,  $\theta = 4100 cm^{-1} \varepsilon 5 - 13 式に代入すると、室温付近の磁化率として、塩化$ 物の場合の約1/2 の値が得られ、測定結果とほぶ一致する。

次に、低温部における異常な磁化率曲線に対する、ウランーウラン間の磁気的相 互作用に基づく解釈と併せて、低温における ESR シグナルの線幅の拡大と異常な 9値に関して考察する。磁性イオン間における不対電子スピンの交換相互作用を議 論するための最も基本的なモデルは、結晶全体について、5-14式に示すハミルト ニアンを仮定することである。

-81-

を最隣接スピン対に限定すると、5-14式のハミルトニアンは5-15式となる。

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \exp\left(\frac{J}{kT}\right) \quad \dots \quad (5-16)$$

更に、反強磁性的2次元格子に対しては、5-14式のハミルトニアンに高温展開法を を適用することによって5-17式が与えられる<sup>100)</sup>。

 $\frac{N g^2 \beta^2}{\chi J} = 3\theta + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n}{\theta^{n-1}} \dots (5-17)$ 但し、 kT<sub>max</sub>/J = 1.12 S(S+1) + 0.10  $\theta = kT/J S(S+1)$ また、 S = 1/2 に対して、  $C_1 = 4, C_2 = 2.667, C_3 = 1.185, C_4 = 0.149, C_5 = -0.191,$  $C_6 = 0.001$ 

ここで、Nはアボガドロ数、9はLande9因子、T<sub>max</sub>は磁化率が極大値を示す温度 をそれぞれ意味する。3次元格子については、Isingモデルさえ厳密解は得られて いない。

MUO<sub>3</sub>における磁気的秩序状態を考慮する場合,MUO<sub>3</sub>が先に述べた様にほゞペ ロブスカイト構造を持ち,従ってU-O-U-Oの直線鎖状構造を有することから, 反強磁性的超交換相互作用<sup>1010</sup>の可能性が考えられる。また,MUO<sub>3</sub>の磁化率曲線に おいてピークの観測されることを先に記したが、Lyon<sup>86)</sup> らによる NaUO<sub>8</sub> の比熱測 定において、磁化率のピークとほゞ等しい温度で入型比熱曲線が見出されたことか らも、MUO<sub>8</sub> における反強磁性転移が考えられ、T<sub>max</sub>(磁化率がピークを示す温度) はその転移温度(ネール点:T<sub>N</sub>)に相当すると考えられる。ここでは先ず、5-16 式に示した1次元格子の Ising モデルおよび5-17 式に示した2次元格子の Heisenberg モデルによって磁化率を求め(図5-13参照)、次に表5-3 に示した T. I. P. を考慮して実測との比較を図5-14 に示した。尚、計算に際しては、磁 化率が極大となる温度が実測値と一致する様に定数Jを定めた。以上の結果、1次 元 Ising モデルでも2次元Heisenberg モデルでも、MUO<sub>8</sub>の磁化率曲線の傾向を ほゞ説明し得ると結論される<sup>1020</sup>。しかし、T<sub>max</sub>より低温側における磁化率の増大に ついては、類似の現象が Ca\_MnQにおいて観測されており<sup>1000</sup>、長距離秩序状態の出



図 5 - 13 反強磁性体の磁化率計算値 実線:2次元Heisenbergモデル, 破線:1次元 Ising モデル。

-83-



図 5-14 MUO<sub>3</sub>の磁化率実測値(a, b, c, d)と計算値(I, II:2次元 Heisenbergモデル)の比較 (a) LiUO<sub>3</sub>, (b) RbUO<sub>3</sub>, (c) NaUO<sub>3</sub>, (d) KUO<sub>3</sub>, (I) T<sub>max</sub> = 16K, (II) T<sub>max</sub> = 32K。

現と関連していると考えられる。

反強磁性体の転移温度(T<sub>N</sub>)に比較的近い常磁性領域における ESR の特徴として、3次元格子では、シグナルの線幅が温度の低下に伴って増大し、T<sub>N</sub>近傍で発散すること<sup>103)</sup>、また、*9*値はほとんど変化しないことが知られている<sup>104)</sup>、一方、1次元や2次元格子では、線幅は温度の低下と共に減少した後、T<sub>N</sub>近傍で増大し、2次

元の場合には発散すること、また吸収位置は温度の低下に伴って異常なシフトを示し、十分低い温度領域では著しく低磁場側にシフトすることが指摘されている<sup>105,106</sup>)。 先に示した実測結果、即ち、シグナルの線幅と9値が温度の低下に伴って増大する 現象は、上記の2次元反強磁性体モデルによって説明し得ると考えられる。



図5-15は、反強磁性体(或は強磁性体)における比熱曲線の概略を図示したも のである。1次元又は2次元反強磁性体では、図5-15(a)に示す様に、比較的高い 温度領域で比熱曲線の隆起が現われ、TNでは微少ではあるが鋭いピークが見られる。 また、3次元モデルでは、図5-15(b)の様に、いわゆる2次転移に対応する入型比 熱となる。一方、図5-16はLyonら<sup>86)</sup>によるNaUO<sub>3</sub>の比熱測定結果を示したもの であるが、これは図5-15(a)と類似しており、1次元または2次元反強磁性体モ デルによって説明可能と考えられる。

全く定性的ではあるが、以上述べた磁化率、 ESR および比熱に関する考察より、 MUO<sub>3</sub>の反強磁性体モデルとしては、 2次元反強磁性体を考えることが妥当である と結論される。これに反し、 MUO<sub>3</sub>の結晶構造からは3次元反強磁性体モデルが期 待される。しかし、この様な相違は、実際 KCuF<sub>3</sub>の様に典型的な3次元格子を持つ にも拘らず、その磁性は一次元 Heisenberg モデルによって説明が可能となる例 もあるので、上記の結論に破綻を招くものではない。



#### 第5節結 論

本章では、ウラン(V)化合物にあって例外的に異常な化学的安定性を有し、また磁気的にも非常に興味深い、一連のアルカリ・ウラン混合酸化物(MUO<sub>3</sub>:M=Li, Na,K,Rb)を取り上げ、その合成条件を求めると共に、生成物(MUO<sub>3</sub>)の磁化 率および ESR 測定を行い、既に報告されている分光学的、磁気的および比熱のデ ータと併せて、測定結果の解釈を試みた。

 $MUO_{3}$ の合成法としては、従来用いられている UO\_{3} と M\_{2}CO\_{3} より合成したM\_{2}UO\_{4} を UO\_{2} で 還元する方法の他に、NaUO\_{3}については、UO\_{2} と Na\_{2}CO\_{3} から得られる ことが知られている。本研究結果、LiUO\_{3}、KUO\_{3}、RbUO\_{3}についても、上記の NaUO\_{3} と同様、UO\_{2} と M\_{2}CO\_{3} (M:Li,K,Rb)の混合粉末を真空中または乾燥 アルゴン気流中、適当な温度範囲で除々に加熱昇温することによって得られること が判った。尚、反応の温度および時間は表 5 - 2 に示した通りである。

-86-

MUO。の磁化率の特徴は、何れの場合にも低温(16~33K)でピークが現われ ることと、比較的高温部では、U(V)化合物の典型例として第2,第3章で取扱った ウラン五塩化物およびその附加化合物の磁化率に比べて、かなり小さい値を示すこ とである。前者は何らかの磁気的秩序状態の現われることを示唆しており、また後 者については、最隣接原子の種類(塩素と酸素)および中心金属(ウラン)との距 離に対応する結晶場強度の相違に基づいて、その傾向を説明し得る。

Lewis<sup>109)</sup> らによる磁気的に希釈されたMUO<sub>3</sub>のESR 測定において、 g値は温度 変化に対してほゞ一定で  $|g| \approx 0.7$ , またシグナルの線幅が温度の低下と共に減少 したのに対し、本実験では、  $g \approx 2.4 \sim 4.0$ で、温度の低下に伴う吸収位置の低磁 場側へのシフトと線幅の拡大が観測され、これらの実測結果の相違から、MUO<sub>3</sub>に おいて隣接磁性イオン (ウラン)間に何らかの磁気的相互作用の存在することが考 えられる。Lyon ら<sup>86)</sup>による比熱測定結果も、これを支持している。本研究では、 全く定性的な議論ではあるが、異常な磁化率曲線および ESR シグナルと併せて比 熱曲線の解釈を試みることによって、MUO<sub>3</sub> が 2 次元反強磁性体の状態にあると考 えるに至った。

## 第6章 総 括

本研究の結果,U(V)化合物は、その磁化率とESR に関して、3つのタイプに分 類され、しかも、それらは互に化学的安定性を著しく異にすることが明らかとなっ た。第1のタイプは、第2章で述べたUCl<sub>4</sub>と第3章のUCl<sub>5</sub>・tcac であり、温度の 低下と共に単調に増大する常磁性磁化率を示し、また、ESR シグナルは非常にブ ロード(線幅: 400 ~ 700 Gauss)で、9値は-1.1~-1.2である。尚、これらは非 常に不安定な化合物である。第2のタイプは、第4章のUCl<sub>5</sub>・tppと[U<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>・tap]Cl で、先のタイプと同様に常磁性であるが、その磁化率値は比較的大きく、また、9 値が約2.0となるシャープな(線幅:~10 Gauss)ESR シグナルを示し、第1の タイプに比べて幾らか安定である。第3のタイプは、第5章で取扱ったMUO<sub>2</sub>(M :Li, Na, K, Rb)で、その磁化率は他の2つのタイプとは全く異なり、低温部で はピークを、また、高温部では比較的小さい常磁性磁化率を示す。一方、ESR シ グナルの線幅(1300~1600 Gauss)と9値(2.4~3.5)は非常に大きく、さら にこれらは、温度の低下に伴って増大する。化学的には、著しい安定性がその特徴 であり、常温では希塩酸、希硫酸には溶けない。

本論文の末章にあたり、これら3つのタイプの磁気的および分光学的性質を化学 結合と関連づけて吟味し、この様な多様性の原因を探ることによって、 5f電子の 挙動の解明に関する鍵を得ようとするのが本章の目的である。

アクチニド化合物の磁性については,遷移金属化合物に関して一般に行われてい る様な簡単な取扱いができないと共に,同じf<sup>n</sup>配置を持つランタニド化合物とも その性質を異にする。すなわち遷移金属化合物では,d電子に働く結晶場の効果が 電子間反発と同じ程強いため,軌道角運動量の消滅という現象が現われる。一方, ランタニド化合物におけるf電子(4f)は,完全に満たされた外側の5sと5p 殻によって配位子の電場から遮蔽され,結晶場効果が遷移金属化合物に比べて約2

-88-

桁小さくなるために、4 f<sup>\*</sup>電子配置の各レベルは、周囲から大きい影響を受けると とはない、従って、4f<sup>n</sup>電子配置の縮退を解く主な摂動は電子間反発とスピン軌道 相互作用であり、後者が比較的小さい( $10^{2}$ -1の桁) ことから、ランタニド化合物 の磁性は、通常Russell - Saunders 結合によって良い近似で取扱われる。これに 対して、アクチニド化合物においては、ランタニドの場合と違って外側の 68,62 殻による遮蔽効果が小さいために、 f 電子 (5f) に対する結晶場の効果は強く、 その大きさは電子間反発やスピン軌道相互作用に匹敵する。また、軽い元素に比べ てスピン軌道相互作用が大きく、逆に、電子間反発は比較的小さいことが知られて いる。従って、アクチニド化合物は次の2点で特徴づけられる。即ち、1)純粋な Russell – Saunders 結合も, また jj 結合も成立せず, 所謂, 中間結合 (intermediate coupling)によって記述される状態にある。 2)結晶場効果が大きいに も拘らず,強いスピン軌道結合が存在するために,スピン角運動量と軌道角運動量 の有効な分離は妨げられ、従って、軌道の quench は生じ難い。その結果、 極めて 複雑な磁気的,分光学的挙動を示すことになるが,5f電子をたゞ1つ持つアクチ ニド・イオン〔例えば、 Pa(IV)、 U(V)、 Np(VI)〕を選べば、電子間反発を除去するこ とができるので、その取扱いは飛躍的に簡略化され、同程度の結晶場効果とスピン 軌道相互作用を厳密な方法で取扱うことが可能となる。

実際,UC1。やUC1。・tcac およびUC1。について、スピン軌道相互作用と結晶場 効果との同時対角化を行うことによって、その磁化率、9値および電子スペクトル の全体を矛盾なく説明し得ることを、第2章と第3章で述べた。即ち、先に示した U(V)化合物の分類のうち、第1のタイプは5<sup>f</sup>電子配置の典型例と考えられ、磁気 的、分光学的性質を結晶場理論によって矛盾なく説明し得ることは、このタイプの 化合物における強いイオン結合性を示唆しているものと思われる。

これに対して、第2および第3のタイプは、5 $f^1$ 電子配置における例外的な化合物と考えられる。とりわけ、第2のタイプは前述の 5 $f^1$ 系の典型例である $UC1_s \cdot tcac$ と同じく、一般式 $UC1_s \cdot L$ で表わされるにも拘らず、ESR 測定において両

-- 89 --

者に著しい相違の現われることは、これらの化合物が 5 f 電子の挙動という見地か ら互に全くその趣を異にすることを如実に示しており、興味深い。しかし、第2のタ イプについては電子スペクトル測定の報告がなく、また磁化率の温度依存性につい ても、本研究の結果に限られており、データの畜積が当面の課題という状況にある ので、第4章で示した如く、現時点では以下の説明に止めざるを得ない。即ち、何 らかの原因でしからウランへ電子がいくらか移動して、しが陽性の遊離基となり、 一方ウランが4価の性質を帯びている可能性が考えられる。

U(V)化合物において、磁気的、分光学的性質に関するもう1つの例外的化合物は、 上記の第3のタイプ, MUO,である。U(V)化合物の典型例であるUC1,との構造上 の大きい違いは、UCl、(第1のタイプ)ではウランに対する最隣接元素が6個の 塩素であり、その距離が 2.4 ~ 2.7 Å であるのに対し、MUO。(第3のタイプ) に おけるウランの最隣接元素は6個の酸素で、その距離は2.1~2.2Åと、先のU-C1 間距離(第1のタイプ)に比べてかなり短かいことである。実際,第1のタイ プと第3のタイプ(MUO,)の室温付近での磁化率値の相違は、この様な最隣接元 素の種類およびウランとの距離の違いによって生じる結晶場の強度の相違に対応し ている(第5章参照)。一方, MUO,の磁気的,分光学的測定で観測される特異な 現象は、磁化率のピークおよび温度の低下に伴う ESR シグナルの線輻と 9 値の増 大とである。これら、MUO。に特有の現象は、U-O-U間に反強磁性的超交換相 互作用を仮定することによって説明し得ること、また、この様な仮定が、比熱測定 の結果(磁化率のピークが現われる温度で,2次転移に対応する↓型比熱曲線が得 られた)によって裏づけられていることを第5章で述べた。更に、ペロブスカイト 構造の反強磁性的超交換相互作用を考える場合, Heitler – London 近似(局在電子 モデル)か、または分子軌道近似かによって、その電子の広がりや移動に関する描 像は異なるが、何れの近似にせよ、この相互作用の機構には、かなりの共有結合が 含まれている。従って、MUO。の磁性が、上述の如く反強磁性的超交換相互作用に よって説明し得ることは、化学結合の立場からすれば、MUO。におけるウランー酸

-90-

素間の共有結合性を示唆していると言える。

以上, ウラン(V)化合物における 5 f 電子の挙動が, 配位子の種類によって著しく 異なり, 磁性に関して3つのタイプに分類されることを示すと共に, 各々のタイプ の特徴を化学結合と関連づけて述べてきた。即ち, 塩化物の場合(第1のタイプ) には 5 f 電子の局在性(イオン結合性)を示し, また, PやAsをドナー原子とす る配位子を含むと(第2のタイプ)電子の著しい移行が起こり, U(V)の基底電子配 置は5 f<sup>4</sup> よりもむしろ5 f<sup>2</sup>に近い状態になると考えられる。一方, 酸化物の場合 (第3のタイプ)には, 5 f 電子の非局在性(共有結合性)を示し, f 電子のスピ ンの超交換相互作用が観測されるようになる。そこで最後に, これら3つのタイプ の化合物における化学的安定性について, U(V)と等電子配置である Pa (IV)および Np (VI)化合物との比較検討を行うと共に, 残された問題点を示し, 併せて今後の研 究の発展方向に触れて本章の締括りとする。

第1のタイプに対応する Pa(II)化合物,例えば PaE, は赤褐色を呈し,湿った空気 中では加水分解を生じるが,乾燥した空気中では全く不活性である。また,黄緑色 の PaCl,も同様であり,両者とも熱に対して安定である。一方,Np(II)のハロゲン 化物は非常に不安定で,例えば NpE,はオレンジ色で,トレース量の水分によってオ キシ・ハライド(NpO,F<sub>2</sub>)となり,また,熱に対しても不安定で容易に熱分解す る。即ち,同じ電子配置(5 $f^1$ )を持つアクチニドのハロゲン化物についてその化 学的安定性を比較した場合,アクチニドの酸化状態が高くなると化合物の不安定性 が著しくなると言える。この様な傾向は,アクチニドが低い酸化状態では比較的容 易にハロゲン化物となり,多価イオンでは,アクチネート・イオンになり易いとい うアクチニドの化学的性質によると考えられる。従って,本研究で取り上げた UCl<sub>5</sub>やUCl<sub>5</sub>・tcac(第1のタイプ)の著しい不安定さは,5 $f^1$ 電子配置に固有の ものではなく,これらの化合物において,多価イオン状態にあるウラン(4つの酸 化状態,III,IV,V,VIのうちのV)がハロゲン化物を形成していることによると 考えられる。これに対して,第3のタイプに対応する黒色のPa(IV)酸化物,PaO,

-91-

は非常に安定で,硫酸,硝酸および塩酸に不溶である。また,NpO<sup>2+</sup>はピンク色を 呈し,ウラニル・イオンと同様に非常に安定なイオンである。従って,MUO<sub>3</sub>の著 しい安定性は,多価状態のアクチネートと同様,共有結合によるウランー酸素間の 強い結合に帰因すると考えられる。更に,ウランー酸素結合を持つその他の化合物, U(OR)<sub>8</sub>について,化学的安定性と超交換相互作用の観測が報告されており,以上 の考察を支持している。

今後更に、CsUO。の合成と磁性の測定を試み、第5章で述べたアルカリ・ウラン 混合酸化物、MUO。の場合との比較を行うと共に、本研究では行わなかった共有結 合性の定量的な考察によって、比較的高温部(室温付近、或はそれ以上の温度)に おける磁化率の定量的解釈、および適当な磁気モデルの検討による極低温部(磁化 率のピーク以下の温度)での磁化率の定量的解釈を試みること、と同時に、その他 のウラン(V)混合酸化物、M<sub>3</sub>UO<sub>4</sub>(M:アルカリ金属)やMU<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(M:アルカリ土 類金属)の合成と磁気的測定を行い、MUO<sub>3</sub>と併せてその結果の説明を試みること は、本研究において得られたウラン(V)混合酸化物の性質に関する理解を、更に一層 深めるための重要かつ興味深い今後の研究課題であろう。

他方,第2のタイプに関して比較し得るデータが殆どないことから, tpp および tpaのフェニル基をアルキル基に置換した配位子を用いてUC1。の附加化合物を合 成し,或は、U-PまたはU-As間に酸素を挿入するなど,比較となる化合物を合 成し、その磁化率, ESR, NMR および電子スペクトル測定を行うことによって, ウラン(V)化合物の第2のタイプにおける電子状態を調べることもまた,残された重 要な研究課題であり,これらによって,ウラン(V)化合物の特異性,ひいては、アク チニド化合物の本性の解明に通じる道が明確になるものと期待する。

-92-

# 謝

終わりにあたり、本研究完成のために、常に深甚なる御指導、御鞭撻を賜わりま した井本正介教授に対し、心から感謝の意を表わすと共に、実験の細部に亘り全面 的、かつ、御懇篤なる御指導と御激励を賜わった三宅千枝助教授に心より謝意を表 わします。

辞

本論文に対し,有益なる御教示を戴いた佐野忠雄教授,塩川二朗教授に深く謝意 を表わします。

また,五塩化ウランの如き極めて不安定なる化合物のX線回折に関し,有益なる 御教示と種々御高配を戴いた名古屋大学桐原朝夫教授,井関道夫氏に深く感謝する と共に, ESR 測定と元素分析をお願いした大阪大学工学部応用化学科分析センタ -の方々に心より感謝します。

さらに、合成装置の製作に際し、適切なる御助言を戴いた田辺哲朗博士,ならび に試料の合成と磁化率測定に協力を願った西村修氏,新居広守氏の両氏をはじめ, 終始温かい御援助を戴きました井本研究室の諸兄に対し,深く御礼申し上げます。

# 参考文献

- 1) L.Brewer: J. Opt. Soc. Amer. 61, 1666 (1971).
- 2) A.W.Cronander: Bull. Soc. Chim. Fr. 19, 500 (1873).
- 3) H.Roscoe: Ber. 7, 1131 (1874).
- 4) P.Herasymenko: Trans. Faraday Soc. 24, 267 (1928).
- 5) H.G.Heal: ibid. 45, 1 (1949).
- 6) W.E.Harris and I.M.Kolthoff: J. Am. Chem. Soc. 67, 1484 (1945);
  ibid. 68, 1175 (1946); ibid. 69, 446 (1947).
- W.H.Zachariasen : Acta Cryst. 2, 296 (1949); A.S.Wolf, J.C.Posey and K.E.Rapp : Inorg. Chem. 4, 751 (1965); ibid. 4, 755 (1965).
- 8) G.S.Smith, Q.Johnson and R.E.Elson: Acta Cryst. 22, 300 (1967).
- 9) J.Selbin, J.D.Ortego and G.Gritzner : Inorg. Chem. 7, 976 (1968).
- D.Brown, D.G.Holah and C.E.F.Rickard : Chem. Commun., 651 (1968).
- K.W.Bagnall, D.Brown and J.G.H. duPreez : J.Chem. Soc., 5217 (1965).
- 12) K.W.Bagnall, D.Brown and J.G.H. duPreez : ibid., 2603 (1964).
- 13) L.B.Asprey and R.A.Penneman : Inorg. Chem. 3, 727 (1964).
- 14) D.C.Bradley, B.N.Chakravarti and A.K.Chatterjee : J.Inorg. Nucl. Chem. **3**, 367 (1957).
- J.Selbin, C.J.Ballhausen and D.G.Durrett : Inorg. Chem. 11, 510 (1972).
- 16) J.Selbin and H.J.Sherrill: ibid. 13, 1235 (1974).
- 17) R.G.Jones, E.Bindschadler, G.Karmas, S.A.Martin, Jr., J.R. Thirtle, T.A.Yeoman and H.Gilman: J.Am. Chem. Soc. 78, 4287 (1956); R.G.Jones, E.Bindschadler, D.Blume, G.Karmas, G.A. Martin, Jr., J.R.Thirtle and H.Gilman: ibid. 78, 6027 (1956); D.C. Bradley and A.K.Chatterjee: J.Inorg. Nucl. Chem. 4, 279 (1957); D.C.Bradley, R.N.Kapoor and B.C.Smith: J.Chem. Soc., 1023 (1963); ibid., 204 (1963).

- 18) W.Rüdorff and H.Leutner: Z. anorg. allgem. Chem. 292, 193 (1957).
- 19) W.Rüdorff and H.Erfurth : Z.Naturforsch, 21b, 85 (1966).
- 20) S.Kemmler-Sack and W.Rüdorff: Z. anorg. allgem. Chem. 354, 255 (1967).
- S.Kemmler-Sack, E.Stumpp, W.Rüdorff and H.Erfurth : ibid. 354, 287 (1967).
- 22) E.Henrich : Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde (1971).
- 23) J.Selbin and J.D.Ortego: Chem. Rev. 69, 657 (1969).
- 24) E.Stumpp: Naturwissenschaften 56, 370 (1969).
- 25) P.Rigny and P.Plurien : J.Phys. Chem. Solids 28, 2589 (1967); M.
   Dryford, P.Rigny and P.Plurien : Phys. Lett. 27, 620 (1968).
- 26) J.Selbin, N.Ahmad and M.J.Pribble : J.Inorg. Nucl. Chem. 32, 3249 (1970).
- 27) J.Selbin, N.Ahmad and M.J.Pribble : Chem. Commun., 759 (1969).
- 28) J.H.van Vleck: The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford Univ. Press, London, (1932).
- 29) P.A.M.Dirac: The Principles of Quantum Mechanics, Oxford Univ. Press, London, (1958), 4th edition.
- 30) J.J.Katz and G.T.Seaborg: The Chemistry of the Actimide Elements, Methuen & Co. Ltd., London, (1957).
- 31) J.J.Katz and E.Rabinowitch: *The Chemistry of Uranium*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New-York, p.494 (1951).
- 32) E.H.P.Cordfunke : The Chemistry of Uranium, Elsvier Publishing Company, p.155 (1969).
- 33) H.G.Reiber : UCRL 44, Report RL-4.6.116, April 23, (1943) ; A.D.
  Webb and H.P.Kyle : U.S.Report RL-4.6.51 (1943) ; A.D.Webb : U.
  S.Report RL-4.6.102 (1943) ; H.P.Kyle : U.S.Report RL-4.6.50 (1944). according to ref. 31.
- 34) U.Müller and W.Kolitsch: Z. anorg. allg. Chem. 410, 32 (1974).
- 35) H.L.Goren, R.S.Lowrie and J.V.Hubbard : U.S.Report CD-5.350.8 (1946). according to ref. 31.
- 36) D.M.Gruen and R.L.McBeth : Inorg. Chem. 8, 2625 (1969).

- 37) A.F.Leung and Y.Poon : Can. J. Phys. 55, 937 (1977).
- 38) W.Rüdorff and W.Menzer: Z. anorg. allg. Chem. 292, 197 (1957).
- 39) P.Handler and C.A.Hutchison, Jr.: J.Chem. Phys. 25, 1210 (1956).
- 40) M.E.Hendricks : DPMS-7146, p.101 (1971).
- 41) W.H.Zachariasen : Acta Cryst. 2, 388 (1949).
- 42) W.H.Zachariasen: J.Chem. Phys. 16, 254 (1948).
- 43) W.H.Zachariasen : Structure Reports for 1950, 13, 435 (1954).
- 44) K.Fuji, C.Miyake and S.Imoto: J. Nucl. Sci. Technol. 16, 207 (1979).
- 45) C.Miyake, K.Fuji and S.Imoto: Inorg. Nucl. Chem. Lett. 13, 53 (1977).
- 46) ASTM 2-0276 (GEC).
- 47) Ref. 31, p.155.
- 48) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8 Auf., System-Nummer
   55, Uran und Isotope, p.69 (1936).
- 49) 日本分析化学会北海道支部編:「分析化学実験」,化学同人,D-7-3(1965).
- 50) 日本化学会編:「新実験化学講座3, 基礎技術2磁気」, p.62 (1976).
- 51) H.-St. Rade : J. Phys. Chem. 77, 424 (1973).
- 52) P.W.Selwood : *Magnet ochemistry*, Interscience Publishers, Inc., New-York, 2nd Edition, p.78 (1956).
- 53) A.Earnshaw: Introduction to Magnetochemistry, Academic Press Inc., London, (1968);邦訳「磁気化学入門」,井口洋夫,他訳,培風館, (1970).
- 54) 吉村哲彦:学位論文(1972).
- 55) J.Kanamori : J.Phys. Chem. Solids 10, 87 (1959).
- 56) R.J.Elliott and K.W.H.Stevens : Proc. Roy. Soc. A218, 553 (1953).
- 57) C.J.Ballhausen: Introdution to Ligand Field Theory, McGraw-Hill Book Company, Inc., (1962);邦訳「配位子場理論入門」,田中信行,他 訳, 丸善, p.102 (1967).
- 58) A.Abragam and B.Bleaney: Electron paramagnetic resonance of transition ions, Clarendon Press, Oxford, (1970).
- 59) D.G.Karraker: Inorg. Chem. 3, 1618 (1964).

- 60) N.Edelstein, D.Brown and B.Whittaker : Inorg. Chem. 13, 563 (1974).
- 61) M.J.Reisfeld and G.A.Crosby : J.Mole. Spectr. 10, 232 (1963).
- 62) J.C.Eisenstein and M.H.L.Pryce : Proc. Roy. Soc. A255, 181 (1960).
- 63) D.E.Sands and A.Zalkin : Acta Cryst. 12, 723 (1959).
- 64) M.E.Lines, A.P.Ginsberg and F.J.Disalro: J.Chem. Phys. 61, 2095 (1974).
- 65) T.H.Siddall, III: Theory and Applications of Molecular Paramagnetism
   (E.A.Boudreaux and L.N.Mulay, Eds.), Chap.6, Wiley-Interscience, New-York, (1976).
- 66) R.E.Panzer and J.F.Suttle : J. Inorg. Nucl. Chem. 13, 244 (1960).
- 67) J.A.Hermann and J.F.Suttle : Inorg. Syn. 5, 145 (1957).
- 68) B.M.Pitt, E.L.Wagner and A.J.Miller : AECD-3965, (1946).
- 69) H.J.Sherrill, D.G.Durret and J.Selbin: Inorg. Syn. 15, 243 (1974)
- 70) 伊藤勝雄, 菅野卓治および橋本裕之: 日本原子力学会誌16, 544 (1974).
- 71) H.Gerding, et al.: Rec. Trav. Chim. 69, 391 (1950); ibid. 69, 941 (1950); ibid. 74, 957 (1955). according to ref.9.
- 72) C.H.Hutchison, Jr. and B.Weinstock : J. Chem. Phys. 32, 56 (1960).
- 73) J.L.Ryan: Inorg. Syn. 15, 235 (1974).
- 74) K.Fuji, C.Miyake and S.Imoto: J. Inorg. Nucl. Chem. 41, (1979). in press.
- 75) G.Bombieri, D.Brown and C.Mealli : J.C.S.Dalton 20, 2025 (1976).
- 76) J.L.Ryan: J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 153 (1971).
- 77) K.W.H.Stevens: Proc. Roy. Soc. A65, 209 (1952).
- 78) P.N.Murty and C.R.K.Murty : J. Phys. Chem. Solids 38, 825 (1977),
- 79) R.Parrot and C.Naud : Phys. Rev. 15, 137 (1977).
- 80) C.A.Hutchison, Jr. and G.A.Candela: J. Chem. Phys. 27, 707 (1957)
- 81) B.C. Lane and L.M. Venanzi : Inorg. Chim. Acta 3, 239 (1969).
- 82) C.Keller: Lantanides and Actinides (K.W.Bagnall, Ed.), MTP Series, Vol.7, Chap.2, Butterworths, London, (1972).
- 83) 藤野威男:日本原子力学会誌 20, 241 (1978).
- 84) S.F.Bartram and R.E.Fryxell: J.Inorg. Nucl. Chem. 32, 3701(1970)
- 85) S.Kemmler-Sack: Z. anorg. allg. Chem. 363, 295 (1968).

- 86) W.G.Lyon, D.W.Osborne, H.E.Flotow and H.R.Hoekstra : J.Chem. Thermodyn. 9, 201 (1977).
- 87) S.Kemmler: Z. anorg. allg. Chem. 338, 9(1965).
- 88) W.Rüdorff, et al. : Angew. Chem. 74, 429 (1962).
- 89) L.M.Kovba and A.N.Golubenko: Zhur. Strukt. Khim. 1, 367 (1960). according to ref. 87.
- 90) E.H.P.Cordfunke, et al. : J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 2427 (1971).
- 91) E.A.Ippolitova, et al. : ANL-Trans-33, p.153 (1961). according to ref. 83.
- 92) E.G.King, et al. : Quat. Met. Progr. Rep., No.51, (1971). accoding to ref. 83.
- 93) J.E.Battles, et al. : J. Chem. Thernodyn. 4, 425 (1972).
- 94) E.A.Ippolitva, et al.: Dokl. Akad. Nauk. SSR 138, 377 (1961). according to ref. 83.
- 95) 本島健次,山本忠史および加藤義春: Japan Analyst 18, 208 (1969).
- 96) C.Miyake, K.Fuji and S.Imoto: Chem. Phys. Lett. 61, 124 (1979).
- 97) Y.Shiozaki and T.Mitsui : J. Phys. Cham. Solids 24, 1057 (1963).
- 98) J.C.Bonner and M.E.Fisher : Phys. Rev. 135A, 640 (1964).
- 99) G.F.Newell and E.W.Mntroll: Rev. Mod. Phys. 25, 353 (1953).
- 100) M.E.Lines : J. Phys. Chem. Solids 31, 101 (1970).
- 101) H.A.Kramers: Proc. Amsterdam Acad. Sci. 33, 959 (1930).
- 102) C.Miyake, K.Fuji and S.Imoto: Chem. Phys. Lett. 46, 349 (1977).
- 103) M.Mori: Prog. Theor. Phys. 30, 578 (1963).
- 104) 伊達宗行:「電子スピン共鳴」, 培風館, (1978).
- 105) K.Nagata and Y.Tazuke : J. Phys. Soc. Japan 32, 337 (1972).
- 106) K.Nagata : ibid. 40, 1209 (1976).
- 107) S.Kadota, I.Yamada and S.Yoneyama : ibid. 23, 751 (1967).
- 108) K.Hirakawa and S.Kadota : ibid. 23, 756 (1967).
- 109) W.B.Lewis, H.G.Hecht and M.P.Eastman : Inorg. Chem. 12, 1634 (1973).
- 110) Ref. 40, p.39.

## 発表論文および学会講演

本論文に関する発表論文および学会講演は次の通りである。

#### 発表論 文

- ESR of Uranium Pentachloride
   C.Miyake, K.Fuji and S.Imoto
   Inorg. Nucl. Chem. Lett. 13, 53 (1977)
- 2. An Anomaly in the Magnetic Susceptibility of NaUO<sub>3</sub> C.Miyake, K.Fuji and S.Imoto Chem. Phys. Lett. 46, 349 (1977)
- 3. Electron Spin Resonance Spectra and Magnetic Susceptibilities of Mixed Oxides, MUO<sub>3</sub> (M; Li, Na, K, and Rb), of Pentavalent Uranium C.Miyake, K.Fuji and S.Imoto Chem. Phys. Lett. 61, 124 (1979)
- 4. Magnetic Susceptibility and Electron Spin Resonance of Uranium Pentachloride

K.Fuji, C.Miyake and S.Imoto

- J. Nucl. Sci. Technol. 16, 207 (1979)
- 5. Magnetic Susceptibility and Electron Spin Resonance of UCl<sub>s</sub> Trichloroacrylylchloride

K.Fuji, C.Miyake and S.Imoto

J. Inorg. Nucl. Chem. 41, (1979) in press

### 学会講演

1. UCl<sub>5</sub>の生成とその帯磁率

日本原子力学会昭和 50 年々会 (於目黒区: 1975, 4)

-99-

2. U(V) Cl<sub>2</sub>及び Na U(V)O<sub>3</sub>の磁性

日本化学会第25回錯塩化学討論会 (於目黒区: 1975, 10)

3. NaUO<sub>3</sub>の合成とその帯磁率

日本原子力学会昭和 50 年秋の分科会 (於大阪市: 1975, 11)

- UCl<sub>s</sub>・tcac の磁性
   日本化学会第 26 回錯塩化学討論会 (於札幌市: 1976, 8)
- UCl<sub>s</sub>·(Ph<sub>s</sub>P)および UCl<sub>s</sub>·tcac の磁気的性質
   日本化学会第 36 回春季年会 (於東大阪市: 1977, 4)
- 6. Alkalimonouranate (MUQ)の磁気的性質, (I)LiUO。
   日本原子力学会昭和 52 年秋の分科会 (於札幌市: 1977, 10)
- 7. Magnetic Properties of MUO<sub>3</sub> (M: Li, Na, K and Rb) 19th International Conference on Coordination Chemistry (於プラハ: 1978, 9)
- Alkalimonouranate (MUO<sub>3</sub>)の磁気的性質, (III) KUO<sub>3</sub>, RbUO<sub>3</sub>
   日本原子力学会昭和 53 年秋の分科会 (於神戸市: 1978, 10)
- 9. Alkalimonouranate (MUO<sub>3</sub>; M = Li, Na, K, Rb)の磁気的性質, (IV)
   日本原子力学会昭和53年秋の分科会 (於神戸市: 1978, 10)
- 10. U<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub> および UCl<sub>5</sub>・t cac の磁化率と esr 日本化学会第 28 回錯塩化学討論会 (於松山市: 1978, 10)
- 11. MUO<sub>3</sub>(M; Li, Na, K, Rb)の磁化率と esr 日本化学会第 28 回錯塩化学討論会 (於松山市: 1978, 10)

