

Title	ウラン(V)化合物の合成と磁氣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	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	藤 堅 正
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 4 7 0 2 号
学位授与の日付	昭和 54 年 8 月 4 日
学位授与の要件	工学研究科 原子力工学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	ウラン (V) 化合物の合成と磁氣的性質とに関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 井本 正介 (副査) 教授 佐野 忠雄 教授 塩川 二郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、化学的に不安定とされている 5 価のウラン化合物を合成し、その物性、特に磁気性質の測定と解釈とを試みた研究であり、本文 6 章から成っている。

第 1 章では、本研究の目的・意義について述べると共に、5 価ウラン化合物の磁性について概説している。

第 2 章では、5 価ウラン化合物の典型である UCl_5 を合成し、その磁化率と ESR との測定を行い、これらの結果と電子スペクトルとを、スピン軌道相互作用と O_h 結晶場効果、さらに僅かの C_{2v} 結晶場歪を考慮することによって、同時に矛盾なく説明し得ることを述べている。

第 3 章では、 $UCl_5 \cdot tcac$ の合成及びその磁化率と ESR との測定を行い、電子スペクトルと併せて、これらの測定結果が、 UCl_5 の場合と同じく、スピン軌道相互作用と O_h に僅かの C_{4v} 歪を加えた結晶場効果とを考慮することによって矛盾なく説明し得ることを示している。

第 4 章では、 $UCl_5 \cdot tpp$ と $[U_2Cl_9 \cdot tpa]Cl$ との合成法を示し、これに対し、磁化率と ESR との測定を行っている。その結果から、これらの化合物では何れも配位子は遊離基的な性質を、ウランは 4 価の性質を帯びるのではないかと推定している。

第 5 章では、ペロブスカイト構造を持つ混合酸化物、 MUO_3 ($M:Li, Na, K, Rb$) を UO_2 と M_2CO_3 との高温固相反応によって合成した経過を述べ、その磁化率及び ESR 測定結果については、反強磁性的超交換相互作用を考えることによって、その解釈が可能となることを示している。

第 6 章では、本研究の総括として、上記の 5 価ウラン化合物をその磁性に関して三つのタイプに分類し、これを化学結合と関連づけて考察している。すなわち、第 1 のタイプ ($UCl_5, UCl_5 \cdot tcac$) は、

イオン結合性の強い典型的な 5 価ウランイオン化合物であり、第 2 のタイプ ($\text{UCl}_5 \cdot \text{tpp}$ と $[\text{U}_2\text{Cl}_9 \cdot \text{tpa}]\text{Cl}$) では配位子からウランへの電子の移動が起っており、第 3 のタイプ (MUO_3) にはかなりの共有結合性があり、これがそれぞれ特有の磁性を発現していると結んでいる。

論文の審査結果の要旨

5 価ウランは原子価電子としてただ 1 この 5 f 電子を持つため、電子状態の定量的取扱いが比較的容易で、アクチニド系列の特性をしらべる上で好個の材料であるが、多くは化学的に不安定なため、研究報告の数は少ない。

本論文はいくつかの 5 価ウラン化合物及び錯体を合成し、これに磁化率と ESR の測定を行い、さらに電子状態に関する解析を行った結果をまとめたもので、見掛け上 5 価ウランと考えられるものも詳細には三つのタイプに分類されるとしている。すなわち、(1)典型的な 5 価ウランイオン化合物及びその錯体 (2)電荷移動のため、むしろ 4 価ウランと解釈した方が妥当なもの (3)共有結合性がかなり強いと見られる結晶性化合物、である。本論文では、これを磁性の綿密な解析によって明らかにし、その結果得られた化学結合性に対する推定は、実際の化学的安定性と一致していることを示している。第一のものは著しく不安定であるが、第二のものは幾分安定で、第三は全く安定である。アクチニド化合物において、磁性と化学的安定性との関係を論じたことは、本論文の一つの功績と考えられる。

以上のように、本論文は 5 価ウラン化合物・錯体を分類し、その特性を明らかにしたもので、アクチニド化学、核燃料工学の分野で、貢献する所が大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。