The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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

昭和54年

大阪大学附属図書館
54.10.26

藤　堅　正

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

藤　　堅　正

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〕$5f^1$）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_5 の合成とその磁化率および ESR 測定結果を示し，O_h 対称結晶場効果とスピン軌道相互作用に C_{2v} 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_5・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_{4v} 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_5・tpp（tpp：triphenylphosphine）と〔U_2Cl_9・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_3（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

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　UCl_5 の合成と磁化率および ESR …… 10

　第１節　序 …… 10

　第２節　UCl_5 の合成と分析結果 …… 12

　　２－２－１　試　　薬 …… 12

　　２－２－２　実　　験 …… 12

　第３節　磁化率および ESR の測定とその結果 …… 13

　　２－３－１　測　　定 …… 13

　　２－３－２　実 験 結 果 …… 14

　第４節　考　　察 …… 16

　　２－４－１　O_h 結晶場パラメータとスピン軌道結合定数の決定 …… 20

　　２－４－２　C_{2v} 歪の考察 …… 25

　第５節　結　　論 …… 30

第３章　UCl_5・tcac の合成と磁化率および ESR …… 33

　第１節　序 …… 33

　第２節　UCl_5・tcac の合成と分析結果 …… 35

　　３－２－１　試　　薬 …… 35

　　３－２－２　実　　験 …… 35

　第３節　磁化率および ESR の測定とその結果 …… 37

　　３－３－１　測　　定 …… 37

　　３－３－２　実 験 結 果 …… 37

　第４節　考　　察 …… 39

　第５節　結　　論 …… 45

第４章　UCl_5・tppと〔U_2Cl_9・tpa〕Clの合成と磁化率およびＥＳＲ …… 47
第１節　序 …… 47
第２節　UCl_5・tppと〔U_2Cl_9・tpa〕Clの合成と分析結果 …… 47
４－２－１　試　薬 …… 47
４－２－２　実　験 …… 48
第３節　磁化率およびＥＳＲの測定とその結果 …… 50
４－３－１　測　定 …… 50
４－３－２　実験結果 …… 50
第４節　考　察 …… 53
第５節　結　論 …… 59

第５章　MUO_3（Ｍ：Li, Na, K, Rb）の合成と磁化率およびＥＳＲ …… 60
第１節　序 …… 60
第２節　MUO_3の合成と分析結果 …… 61
５－２－１　試　薬 …… 61
５－２－２　実　験 …… 64
第３節　磁化率およびＥＳＲの測定とその結果 …… 66
５－３－１　測　定 …… 66
５－３－２　実験結果 …… 67
第４節　考　察 …… 73
第５節　結　論 …… 86

第６章　総　括 …… 88

謝　辞 …… 93

参考文献 …… 94

発表論文および学会講演 …… 99

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，[1] ＋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^n 配置をとることが知られている。しかし，同じ f^n 配置でも，$5f$ と $4f$ とではその性質は著しく異なり，ランタニドの $4f$ 電子が，外側にある s 電子や p 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，$5f$ 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 $5f$ 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。

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_n〕$5f^1$ 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_n〕$5f^1$ 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(IV)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，U(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（III，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[2] による$UCl_5 \cdot PCl_5$と1874年Roscoe[3] の見出したUCl_5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_2^+イオンの生成によるとするHerasymenkoの報告（1928年）[4] 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_2^+イオンの存在の確認は，1940年代後半のHeal[5] およびHarrisら[6] 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_5[7,8] やその附加化合物，$UX_5 \cdot L$[9~11] 或は六ハロゲン化ウラン・アニオンの塩，MUX_6[9,12,13] や酸塩化物の塩，M_2UOX_5[14~16] 等更にアルコキサイド，$U(OR)_5$[17] とその塩化物やアルカリウラネート，MUO_3[18~22] 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[23] によって報告されている。

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^1 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 $|g|=1.0\sim1.2$[9,24]（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[25] および～1.2[16]）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。[26,27] また，磁化率の報告は，アルカリウラネートの場合[22] 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[21] 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，室温より液体ヘリウム温度或は約 2 K 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。

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

ここで，N，μ_{eff}，k，T，Θ 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

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$\Theta=0$となってキュリー則になる。そこで，μ_{eff}，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[28]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。

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

但し，W_i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，$\sum_i$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[28]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。

$$W_i = W_i^0 + W_i^{I} H + W_i^{II} H^2 + \cdots\cdots \quad \cdots\cdots (1-3)$$

ここで，W_i^0は零磁場におけるエネルギー，また，W_i^{I}およびW_i^{II}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。

$$M_i = -\frac{\partial W_i}{\partial H} = -W_i^{I} - 2W_i^{II} H - \cdots\cdots \quad \cdots\cdots (1-4)$$

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。

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

ここで，指数関数のW_iに1－3式を代入して書き換えると1－6式が得られる。

$$\exp(-W_i/kT) = \exp(-W_i^0/kT) \cdot \exp(-W_i^{I} H/kT - W_i^{II} H^2/kT - \cdots\cdots) \quad \cdots\cdots (1-6)$$

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。

$$\exp(-W_i/kT) = \{1 - W_i^{I} H/kT\} \cdot \exp(-W_i^0/kT) \quad \cdots\cdots (1-7)$$

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。

$$M = \frac{N \sum_i \{-W_i^{I} - 2W_i^{II} H\} \{1 - W_i^{I} H/kT\} \cdot \exp(-W_i^0/kT)}{\sum_i \exp(-W_i^0/kT)} \quad \cdots\cdots (1-8)$$

但し，先に述べた様に，分子においてはH^n（$n \geq 2$）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_i^0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_i^0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

変であると考えてよい。即ち，$\sum_i W_i^{I} = 0$ 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。

$$M = \frac{N\sum_i [(W_i^{I})^2 H/kT - 2W_i^{II} H] \cdot \exp(-W_i^0/kT)}{\sum_i \exp(-W_i^0/kT)} \quad \cdots\cdots (1-9)$$

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。

$$\chi_m = \frac{N\sum_i [(W_i^{I})^2/kT - 2W_i^{II}] \cdot \exp(-W_i^0/kT)}{\sum_i \exp(-W_i^0/kT)} \quad \cdots\cdots (1-10)$$

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（$\vec{L} + 2\vec{S}$）を用いて，摂動論により１－11式および１－12式で表わせる。

$$W_i^{I} = \langle i\,|\vec{L} + 2\vec{S}|\,i\rangle \beta \quad \cdots\cdots (1-11)$$

$$W_i^{II} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle i\,|\vec{L} + 2\vec{S}|\,j\rangle|^2 \beta^2}{W_i^0 - W_j^0} \quad \cdots\cdots (1-12)$$

但し，βはボーア磁子（$\beta = e\hbar/2mc$）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」[29]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_n〕$5f^1$ 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。

$$\sum_i [(W_i^{I})^2/kT] \cdot \exp(-W_i^0/kT) \equiv Z^{I} \quad \cdots\cdots (1-13)$$

$$\sum_i (-2W_i^{II}) \cdot \exp(-W_i^0/kT) \equiv Z^{II} \quad \cdots\cdots (1-14)$$

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。

$$Z^{I}=\frac{\beta^{2}}{kT}\{|\langle\psi_1|\vec{H}|\psi_1\rangle|^{2}\cdot\exp(-W_1^0/kT)+|\langle\psi_2|\vec{H}|\psi_2\rangle|^{2}\cdot\exp(-W_2^0/kT)\} \quad \cdots\cdots (1-13A)$$

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

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。

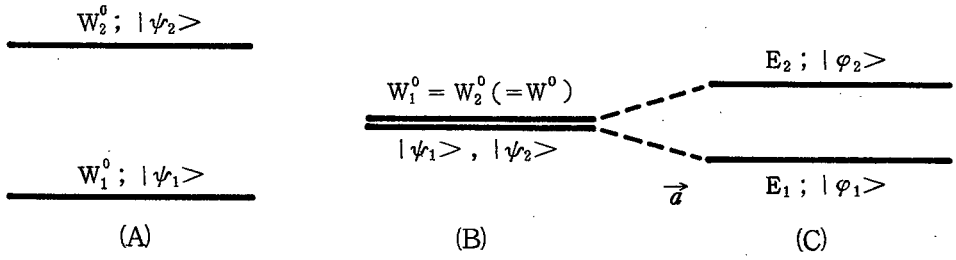

図１－１　エネルギー準位図
$\langle\psi_i|\vec{a}|\psi_i\rangle=0$, $\langle\psi_i|\vec{a}|\psi_j\rangle=\alpha$
$E_2=W_2^0+\alpha$; $|\varphi_2\rangle=1/\sqrt{2}(|\psi_1\rangle+|\psi_2\rangle)$
$E_1=W_1^0-\alpha$; $|\varphi_1\rangle=1/\sqrt{2}(|\psi_1\rangle-|\psi_2\rangle)$

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_1，固有関数$|\varphi_1\rangle$で表わされる準位と，E_2および$|\varphi_2\rangle$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，１－13 C式および１－14 C式となる。

$$\frac{\beta^{2}}{kT}\{|\langle\varphi_1|\vec{H}|\varphi_1\rangle|^{2}\cdot\exp(-\frac{W_1^0-\alpha}{kT})+|\langle\varphi_2|\vec{H}|\varphi_2\rangle|^{2}\cdot\exp(-\frac{W_2^0+\alpha}{kT})\} \quad \cdots\cdots (1-13C)$$

$$-\frac{\beta^{2}}{\alpha}|\langle\varphi_1|\vec{H}|\varphi_2\rangle|^{2}\cdot\exp(-\frac{W_1^0-\alpha}{kT})\cdot\{\exp(-\frac{2\alpha}{kT})-1\} \cdots\cdots (1-14C)$$

$\vec{a}$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1－13C式および1－14C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，

$$\langle\varphi_1|\vec{H}|\varphi_1\rangle=\langle\psi_1|\vec{H}|\psi_1\rangle/2+\langle\psi_2|\vec{H}|\psi_2\rangle/2-\langle\psi_1|\vec{H}|\psi_2\rangle$$

$$\langle\varphi_2|\vec{H}|\varphi_2\rangle=\langle\psi_1|\vec{H}|\psi_1\rangle/2+\langle\psi_2|\vec{H}|\psi_2\rangle/2+\langle\psi_1|\vec{H}|\psi_2\rangle$$

$$\langle\varphi_1|\vec{H}|\varphi_2\rangle=\langle\psi_1|\vec{H}|\psi_1\rangle/2-\langle\psi_2|\vec{H}|\psi_2\rangle/2$$

である。

$$Z^{I}=\lim_{\alpha\to 0}(1-13C)=\frac{\beta^2}{kT}\{\frac{1}{2}|\langle\psi_1|\vec{H}|\psi_1\rangle|^2+\frac{1}{2}|\langle\psi_2|\vec{H}|\psi_2\rangle|^2+\langle\psi_1|\vec{H}|\psi_1\rangle\langle\psi_2|\vec{H}|\psi_2\rangle+2|\langle\psi_1|\vec{H}|\psi_2\rangle|^2\}\cdot\exp(-W_1^0/kT)\quad\cdots\cdots(1-13B)$$

$$Z^{II}=\lim_{\alpha\to 0}(1-14C)=\frac{\beta^2}{kT}\{\frac{1}{2}|\langle\psi_1|\vec{H}|\psi_1\rangle|^2+\frac{1}{2}|\langle\psi_2|\vec{H}|\psi_2\rangle|^2-\langle\psi_1|\vec{H}|\psi_1\rangle\langle\psi_2|\vec{H}|\psi_2\rangle\}\cdot\exp(-W_1^0/kT)\quad\cdots\cdots(1-14B)$$

$$Z^{I}+Z^{II}=\frac{\beta^2}{kT}\sum_i\sum_j|\langle\psi_i|\vec{H}|\psi_j\rangle|^2\cdot\exp(-W^0/kT)\quad\cdots\cdots(1-15)$$

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。

$$\chi_m=\frac{N\beta^2}{kT}\frac{\Sigma|\langle\psi_0|\vec{H}|\psi_0\rangle|^2+\Sigma|\langle\psi_1|\vec{H}|\psi_1\rangle|^2\cdot\exp(-E_1/kT)+\Sigma|\langle\psi_2|\vec{H}|\psi_2\rangle|^2\cdot\exp(-E_2/kT)}{n_0+n_1\cdot\exp(-E_1/kT)+n_2\cdot\exp(-E_2/kT)}$$
$$+2N\beta^2\{\frac{\Sigma|\langle\psi_0|\vec{H}|\psi_1\rangle|^2[1-\exp(-E_1/kT)]}{E_1}+\frac{\Sigma|\langle\psi_0|\vec{H}|\psi_2\rangle|^2[1-\exp(-E_2/kT)]}{E_2}$$
$$+\frac{\Sigma|\langle\psi_1|\vec{H}|\psi_2\rangle|^2[\exp(-E_1/kT)-\exp(-E_2/kT)]}{E_2-E_1}\}/\{n_0+n_1\cdot\exp(-E_1/kT)$$
$$+n_2\cdot\exp(-E_2/kT)\}\quad\cdots\cdots(1-16)$$

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

および第２励起準位を表わし，$|\psi>$，ｎおよびＥはそれぞれ波動関数，縮重度および基底準位からのエネルギーを意味する。一方Ｎ，β，ｋおよびＴは，先に述べた様に，アボガドロ数，ボーア磁子，ボルツマン定数および絶対温度をそれぞれ表わしている。また，$\Sigma|<\psi_i|\vec{H}|\psi_i>|^2$は１－15式に示した様に，縮退している状態のすべての組合せについての和を意味する。

第 2 章　UCl_5 の合成と磁化率および ESR

第 1 節　序

UCl_5 は，UCl_4 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[3] によって，その存在が確認されている。しかし，UCl_5 は熱に対して非常に不安定であり，100℃以下でも，2－1 式に示す熱分解反応を起こし，250℃に至っては急激な熱分解を示す[30]。また，高真空中 120～150℃において，2－2 式に示す不均化反応（disproportionation）を生じる[23]。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[31] 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[32]。

$$2UCl_5 \rightarrow 2UCl_4 + Cl_2\uparrow \quad \cdots\cdots (2-1)$$

$$2UCl_5 \rightarrow UCl_4 + UCl_6\uparrow \quad \cdots\cdots (2-2)$$

$$2UCl_5 + 2H_2O \rightarrow UCl_4 + UO_2Cl_2 + 4HCl \quad \cdots\cdots (2-3)$$

従って，UCl_5 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_5 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[33]。

UCl_5 の結晶構造については，Smith ら[8] および Müller ら[34] による X 線回折の報告がある。Smith らは，酸化ウラン（UO_3 または U_3O_8）と四塩化炭素との液相反応によって合成した UCl_5 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，β＝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[8]。他方，Müller らの報告によれば，CH_2Cl_2 を用いた UCl_6 の還元により合成した UCl_5 は三斜晶（a＝7.07Å，

b＝9.65Å，c＝6.35Å，

α＝0.495π，β＝0.652π，

γ＝0.603π）であるが，この場にもやはり，図２－１とほゞ同様の二量体構造となっている[34]。更に，Goren ら[35]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[36]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。

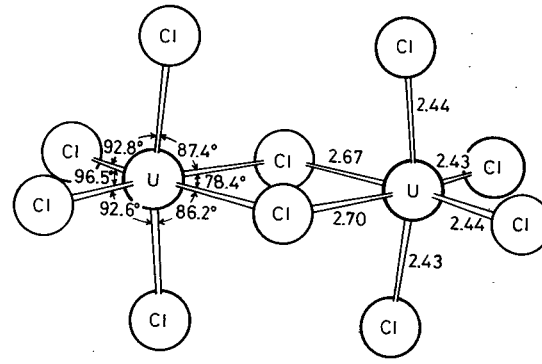

図２－１　UCl_5の二量体構造
（距離はÅで示した）

UCl_5の電子スペクトル測定は，気体[36]，溶液中[9]および固体[37]のそれぞれについて既に行われ，O_h 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[38]により，77～398Kで，また，Handler ら[39]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_3の場合には，磁化率－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[39,40]。UCl_3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_3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[41,42]。UCl_3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－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_3とUCl_5を比較すると，前者は，2.96および2.95Å[41,42]であるのに対し，後者では2.70および2.67Å[8]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(Ⅲ)：1.03Å，U(V)：0.89Å〕[43]を考慮しても尚UCl_5におけるウランと塩素の軌道の重なりは，UCl_3の場合とほゞ同等と考えられる。従って，UCl_5においてもUCl_3と同様に超交

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UCl_5の磁化率測定の温度範囲（14～398K）[38,39]を更に低温側に拡張して，4.2～300Kで磁化率測定を行う[44]と共に，未だ報告を見ないUCl_5のESR測定を行った[45]。

第2節　UCl_5の合成と分析結果

2－2－1．試　　薬

三酸化ウラン（UO_3）：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_4）：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

UCl_5の合成については，次の3方法が知られている。〔1〕UCl_3または，UCl_4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[46]。〔3〕UCl_6をCH_2Cl_2によって還元する方法[34]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[46,47]によりUCl_5の合成を行った。

$$2UO_3 + 6CCl_4 \rightarrow 2UCl_5 + 6COCl_2 + Cl_2 \cdots\cdots (2-4)$$

先ず，反応容器としてパイレックス・ガラス管（内径約1.8cm，長さ約10cm）を用い，この中に三酸化ウラン（約1g）と脱ガスした四塩化炭素（8～10ml）の真空封入を行った。次に，これを危険防止のため約500メッシュの銅製金網で包んで油浴槽に浸し，約10時間225℃に保った後，室温に至るまで放冷した。取り出した反応容器内には，赤褐色の液相のものと，UCl_5と考えられる赤褐色の針状結晶が

認められた。先に述べた様に，UCl_5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_5中のウランは，アンモニア法[48]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[49]によって行った。

分析値： U，57.61％；Cl，40.56％

計算値： 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0.5㎜，肉厚1/100㎜）に封入したものを試料とし，Cu－Kα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UCl_5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[8]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：$a=7.98$Å，$b=10.67$Å，$c=8.47$Å，$\beta=91.5°$

Smithらの値：$a=7.99$Å，$b=10.69$Å，$c=8.48$Å，$\beta=91.5°$

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（$\lesssim$32K）およびAu－Co／Cu熱電対（20K$\lesssim$）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5torrのヘリウム・ガスを充填[50]した。磁化率の温度依存性の測定では磁束密度を5440Gaussとし，磁場依存性の測定は400～7200Gauss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$HgCo(NCS)_4$[51]を用いた。尚，反磁性補正値として，U(V)についてはSelwood[52]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[53]を用いた。

$\chi_{dia}(UCl_5) = -143.0 \times 16^{-6}$ 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）[54]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

UCl_5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，室温から液体ヘリウム温度迄，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－温度曲線を示した。また，χ_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

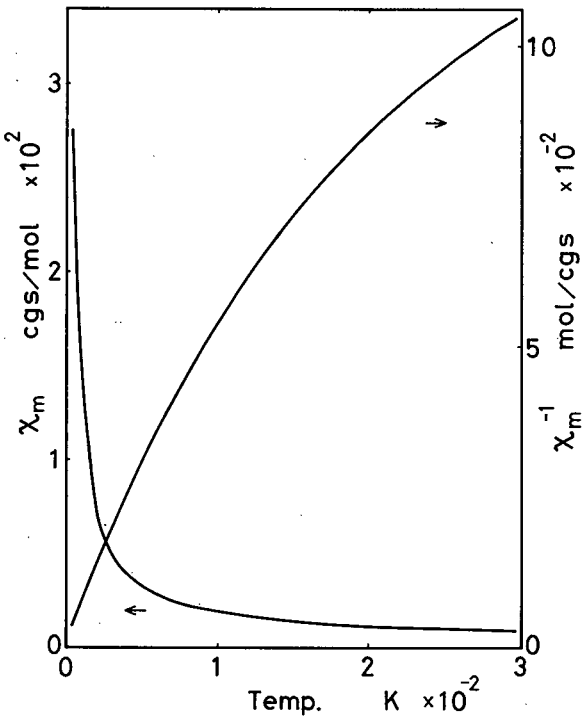

図2－2　UCl_5の磁化率

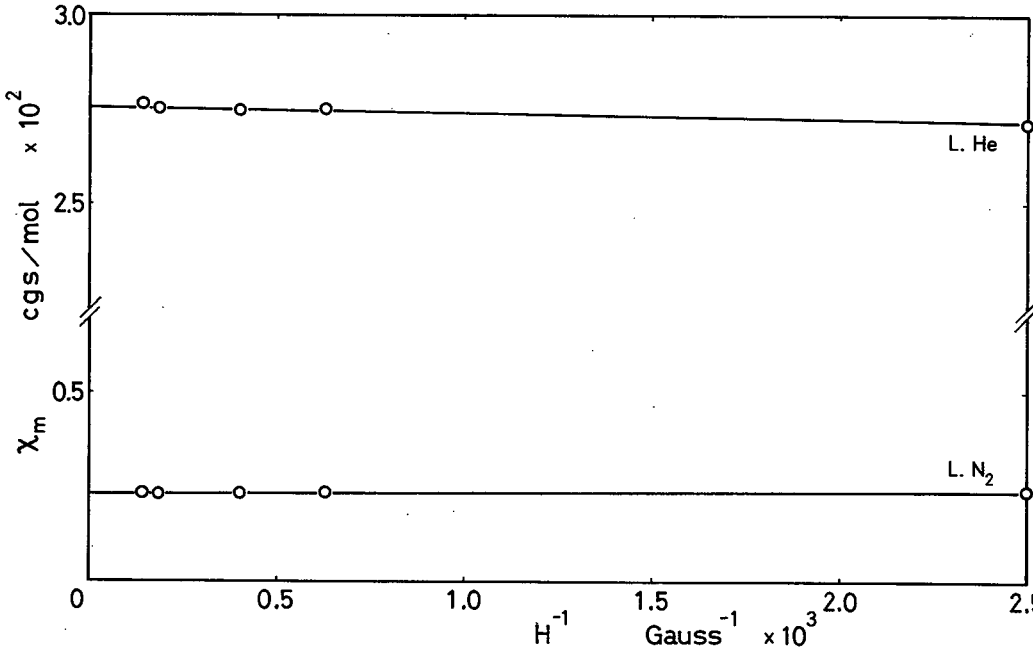

図２－３　　UCl_5の磁化率の磁場依存性

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。

$$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)} \quad \cdots\cdots (2-5)$$

但し，gはLande g因子，Ｊは合成角運動量の量子数

尚，図２－２のχ_m^{-1}－Ｔ曲線の傾きから有効磁気モーメントを求めると，40～100Ｋの温度範囲ではμ_{eff}＝1.31 B.M.（ワイス定数：－14.3），また，150～300Ｋではμ_{eff}＝1.83 B.M.（ワイス定数：－151.6）となり，$5f^1$電子配置の基底項$2F_{5/2}$に対して２－５式から求められるμ_{eff}＝2.54 B.M.とは異なる。また，χ_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^{-3} 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

び，試料自身，強磁性物質でないことを示している。

UCl_5 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 g 値は，1.188 であり，$MUCl_6$ タイプの化合物に対する g 値（1.0 ～ 1.2）[9,24] 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 g 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。

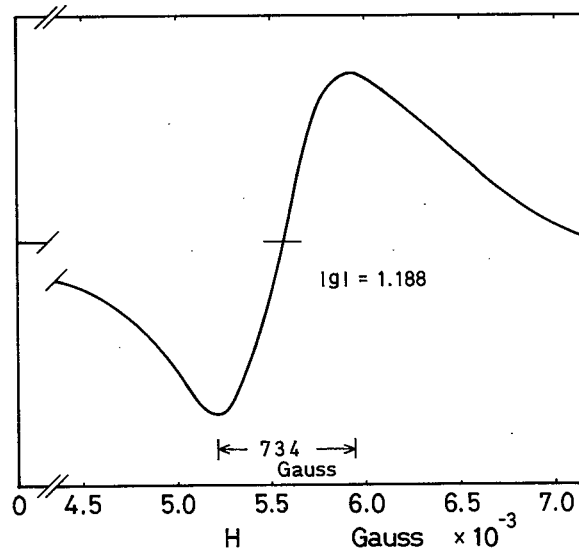

図２－４　UCl_5 の ESR シグナル（室温）

第４節　考　　察

先に述べた様に，UCl_5 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，室温から液体ヘ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－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[55] 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，UCl_5 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

慮して，その磁化率と g 値の解釈を試みる。

近年，Leung ら[37]は，Smith ら[8]による UCl_5 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。

$$\boldsymbol{H}_{C.F.} = A_2 \cdot \alpha \cdot (\boldsymbol{O}_2^0 - 0.2464\,\boldsymbol{O}_2^2) + A_4 \cdot \beta \cdot (\boldsymbol{O}_4^0 + 17.59\,\boldsymbol{O}_4^2 - 14.71\,\boldsymbol{O}_4^4) + A_6 \cdot \gamma \cdot (\boldsymbol{O}_6^0 - 4.812\,\boldsymbol{O}_6^2 - 5.003\,\boldsymbol{O}_6^4 - 10.50\,\boldsymbol{O}_6^6) \quad \cdots\cdots\cdots (2-6)$$

ここで，$\boldsymbol{O}_n^m$ は Operator Equivalent（等価演算子）[77]で，α, β, γ はその係数[56]である。

表 2－1　Leung ら[37]による UCl_5 のエネルギーレベルの実測値と計算値

〔cm^{-1}〕

実測値	計算値*)
0	0
—	2833
4300	4246
6643	6540
8950	8925
9772	10058
11665	11605

*)（2－6）式において，$A_2 = -2250$，$A_4 = -396$，$A_6 = -48.3\,cm^{-1}$ とし，又，スピン軌道結合定数を 1760cm^{-1} とする。

そこで，Leung らの用いたスピン軌道結合定数（$\zeta = 1760\,cm^{-1}$），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[28]（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。

表2－2　Leung ら[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，UCl_5 のエネルギーと固有関数

エネルギー	固有関数
11605	$0.75912\,\lvert +3\rangle - 0.26836\,\lvert +\overline{2}\rangle\; 0.46089\,\lvert +1\rangle + 0.00369\,\lvert \overline{0}\rangle + 0.08107\,\lvert -1\rangle - 0.29571\,\lvert -\overline{2}\rangle - 0.21278\,\lvert -3\rangle$
	$0.75912\,\lvert -\overline{3}\rangle - 0.26836\,\lvert -2\rangle\; 0.46089\,\lvert -\overline{1}\rangle + 0.00369\,\lvert 0\rangle + 0.08107\,\lvert +\overline{1}\rangle - 0.29571\,\lvert +2\rangle - 0.21278\,\lvert +\overline{3}\rangle$
10058	$0.48269\,\lvert +3\rangle + 0.25544\,\lvert +\overline{2}\rangle\; 0.01632\,\lvert +1\rangle + 0.08758\,\lvert \overline{0}\rangle + 0.03128\,\lvert -1\rangle + 0.77732\,\lvert -\overline{2}\rangle + 0.29769\,\lvert -3\rangle$
	$0.48269\,\lvert -\overline{3}\rangle + 0.25544\,\lvert -2\rangle\; 0.01632\,\lvert -\overline{1}\rangle + 0.08758\,\lvert 0\rangle + 0.03128\,\lvert +\overline{1}\rangle + 0.77732\,\lvert +2\rangle + 0.29769\,\lvert +\overline{3}\rangle$
8925	$0.15181\,\lvert +3\rangle + 0.30125\,\lvert +\overline{2}\rangle\; 0.43183\,\lvert +1\rangle + 0.43144\,\lvert \overline{0}\rangle + 0.62841\,\lvert -1\rangle - 0.15923\,\lvert -\overline{2}\rangle - 0.30551\,\lvert -3\rangle$
	$0.15181\,\lvert -\overline{3}\rangle + 0.30125\,\lvert -2\rangle\; 0.43183\,\lvert -\overline{1}\rangle + 0.43144\,\lvert 0\rangle + 0.62841\,\lvert +\overline{1}\rangle - 0.15923\,\lvert +2\rangle - 0.30551\,\lvert +\overline{3}\rangle$
6540	$0.36898\,\lvert +3\rangle + 0.41633\,\lvert +\overline{2}\rangle\; 0.46992\,\lvert +1\rangle - 0.44306\,\lvert \overline{0}\rangle - 0.32183\,\lvert -1\rangle - 0.37682\,\lvert -\overline{2}\rangle + 0.16683\,\lvert -3\rangle$
	$-0.36898\,\lvert -\overline{3}\rangle - 0.41633\,\lvert -2\rangle\; 0.46992\,\lvert -\overline{1}\rangle + 0.44306\,\lvert 0\rangle + 0.32183\,\lvert +\overline{1}\rangle + 0.37682\,\lvert +2\rangle - 0.16683\,\lvert +\overline{3}\rangle$
4246	$0.09005\,\lvert +3\rangle - 0.41840\,\lvert +\overline{2}\rangle\; 0.22484\,\lvert +1\rangle + 0.36596\,\lvert \overline{0}\rangle + 0.07313\,\lvert -1\rangle - 0.25448\,\lvert -\overline{2}\rangle + 0.74983\,\lvert -3\rangle$
	$0.09005\,\lvert -\overline{3}\rangle - 0.41840\,\lvert -2\rangle\; 0.22484\,\lvert -\overline{1}\rangle + 0.36596\,\lvert 0\rangle + 0.07313\,\lvert +\overline{1}\rangle - 0.25448\,\lvert +2\rangle + 0.74983\,\lvert +\overline{3}\rangle$
2833	$0.07688\,\lvert +3\rangle - 0.59233\,\lvert +\overline{2}\rangle\; 0.43809\,\lvert +1\rangle - 0.52053\,\lvert \overline{0}\rangle + 0.30489\,\lvert -1\rangle + 0.24657\,\lvert -\overline{2}\rangle - 0.16312\,\lvert -3\rangle$
	$-0.07688\,\lvert -\overline{3}\rangle + 0.59233\,\lvert -2\rangle\; 0.43809\,\lvert -\overline{1}\rangle + 0.52053\,\lvert 0\rangle - 0.30489\,\lvert +\overline{1}\rangle - 0.24657\,\lvert +2\rangle + 0.16312\,\lvert +\overline{3}\rangle$
0 〔cm^{-1}〕	$0.13245\,\lvert +3\rangle - 0.26969\,\lvert +\overline{2}\rangle\; 0.37087\,\lvert +1\rangle + 0.45277\,\lvert \overline{0}\rangle - 0.62903\,\lvert -1\rangle + 0.12419\,\lvert -\overline{2}\rangle - 0.39508\,\lvert -3\rangle$
	$0.13245\,\lvert -\overline{3}\rangle - 0.26969\,\lvert -2\rangle\; 0.37087\,\lvert -\overline{1}\rangle + 0.45277\,\lvert 0\rangle - 0.62903\,\lvert +\overline{1}\rangle + 0.12419\,\lvert +2\rangle - 0.39508\,\lvert +\overline{3}\rangle$

但し，基礎関数を $\lvert m_l, m_s\rangle$ とし，$m_s = +\frac{1}{2}$ および $m_s = -\frac{1}{2}$ の場合をそれぞれ $\lvert m_l\rangle$ および $\lvert \overline{m_l}\rangle$ で表現した。

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 g 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。

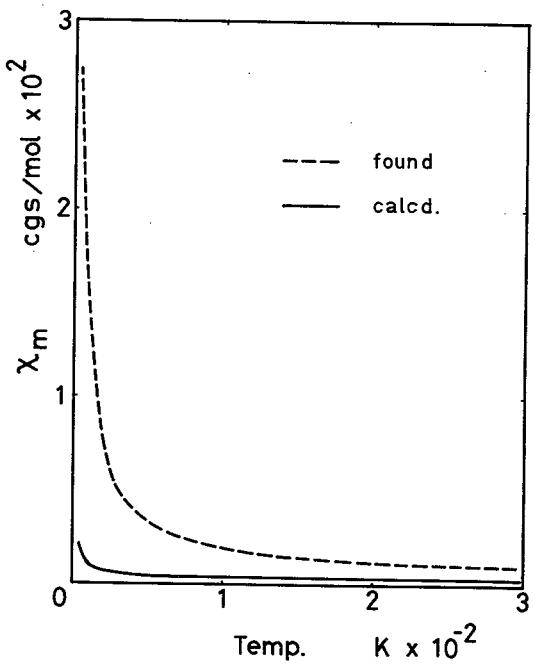

図２－５　UCl_5 の磁化率実測値と Leung ら[37]のパラメータによる計算値の比較

そこで次に列記する実測結果，１）UCl_5 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 $MUCl_6$ とほゞ等しいこと。２）UCl_5 の電子スペクトルが，表２－３に示す様に，$MUCl_6$ のそれと酷似していることから，UCl_5 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_5 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_{2v} 歪を持つ

表２－３　UCl_6^- および UCl_5 の電子スペクトル

〔cm^{-1}〕

	UCl_6^-				UCl_5			
	$RbUCl_6$[9] in $SOCl_2$	Me_4NUCl_6[12] in $SOCl_2$	$CsUCl_6$[11] in $MeNO_2$	in $POCl_3$	Crystal[37] State	Vapor[36] Phase	Solution[9] in $SiCl_4$	in CCl_4
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$	3800	3275	—	—	4300	4386	4360	4405
Γ_7'	6794	6805	6840	6815	6643	6658	6650	6650
Γ_8'	9905	9900	9940	9930	8950	8850	8930	8940
	10440	10420	10460	10460	9772	9615	9690	9660
Γ_6	11520	11480	11585	11510	11665	—	11920	11930

O_h 結晶場であると考えて，先ず，O_h 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_{2v} 歪の効果を考慮することによって，UCl_5 のエネルギー・レベル，g 値および磁化率の説明を試みる[44]。

2－4－1．O_h 結晶場パラメータとスピン軌道結合定数の決定

先ず，O_h 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。

$$\boldsymbol{H}_{Oh} = A_4 \{ \boldsymbol{O}_4^0 + 5\boldsymbol{O}_4^4 \} + A_6 \{ \boldsymbol{O}_6^0 - 21\boldsymbol{O}_6^4 \} \quad \cdots\cdots (2-7)$$

$$\text{但し，} A_4 = \frac{7}{16} \cdot \beta \cdot \frac{e^2 \langle r^4 \rangle}{R^5} \quad , \quad A_6 = \frac{3}{4 \cdot 16} \cdot \gamma \cdot \frac{e^2 \langle r^6 \rangle}{R^7}$$

式中の $\boldsymbol{O}_n^m$ はOperator Eguivalent（等価演算子）[77]で，β と γ はその係数[56]，$\langle r^n \rangle$ 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[57]，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，β，ε，δ 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_h 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。

$$\boldsymbol{H}_{s.o.} = \zeta \vec{l} \cdot \vec{s} = \zeta \{ \vec{l}_z \cdot \vec{s}_z + \frac{1}{2} (\vec{l}_+ \cdot \vec{s}_- + \vec{l}_- \cdot \vec{s}_+) \} \quad \cdots\cdots (2-8)$$

こうして得られた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。

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，$5f^1$電子配置における，O_h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

表2－4　正八面体結晶場中にある$5f^1$系のエネルギーレベルと固有関数

(a)	(b)
Γ_4 : $\frac{1}{7}(4\Theta+\Delta)$ $\lvert\delta_1\rangle = Y_3^0$ $\lvert\delta_2\rangle = 1/\sqrt{8}(\sqrt{3}\,Y_3^{-1}+\sqrt{5}\,Y_3^{+3})$ $\lvert\delta_3\rangle = 1/\sqrt{8}(\sqrt{3}\,Y_3^{+1}+\sqrt{5}\,Y_3^{-3})$	Γ_6 : $\Delta+\Theta+\frac{3}{2}\zeta$ $\lvert A\rangle = 1/\sqrt{3}(\lvert\bar{\delta}_1\rangle+\sqrt{2}\lvert\delta_2\rangle)$ $\lvert\bar{A}\rangle = 1/\sqrt{3}(\lvert\delta_1\rangle+\sqrt{2}\lvert\bar{\delta}_3\rangle)$ Γ_8' : $\Delta+\Theta-\frac{3}{4}\zeta$ $\lvert B'\rangle = 1/\sqrt{3}(\lvert\delta_2\rangle-\sqrt{2}\lvert\bar{\delta}_1\rangle)$ $\lvert\bar{B}'\rangle = 1/\sqrt{3}(\lvert\bar{\delta}_3\rangle-\sqrt{2}\lvert\delta_1\rangle)$ $\lvert C'\rangle = \lvert\delta_3\rangle$ $\lvert\bar{C}'\rangle = \lvert\bar{\delta}_2\rangle$
Γ_5 : $-\frac{1}{7}(3\Theta-\Delta)$ $\lvert\varepsilon_1\rangle = 1/\sqrt{2}(Y_3^{+2}+Y_3^{-2})$ $\lvert\varepsilon_2\rangle = 1/\sqrt{8}(\sqrt{5}\,Y_3^{-1}-\sqrt{3}\,Y_3^{+3})$ $\lvert\varepsilon_3\rangle = 1/\sqrt{8}(\sqrt{5}\,Y_3^{+1}-\sqrt{3}\,Y_3^{-3})$	Γ_8 : $\Delta+\frac{1}{4}\zeta$ $\lvert B\rangle = -\lvert\varepsilon_2\rangle$ $\lvert\bar{B}\rangle = -\lvert\bar{\varepsilon}_3\rangle$ $\lvert C\rangle = 1/\sqrt{3}(\sqrt{2}\lvert\bar{\varepsilon}_1\rangle+\lvert\varepsilon_3\rangle)$ $\lvert\bar{C}\rangle = 1/\sqrt{3}(\sqrt{2}\lvert\varepsilon_1\rangle+\lvert\bar{\varepsilon}_3\rangle)$ Γ_7' : $\Delta-\frac{1}{2}\zeta$ $\lvert D'\rangle = 1/\sqrt{3}(1/\sqrt{3}(\lvert\bar{\varepsilon}_1\rangle-\sqrt{2}\lvert\varepsilon_3\rangle)$ $\lvert\bar{D}'\rangle = 1/\sqrt{3}(1/\sqrt{3}(\lvert\varepsilon_1\rangle-\sqrt{2}\lvert\bar{\varepsilon}_3\rangle)$
Γ_2 : $-\frac{3}{7}(\Theta+2\Delta)$ $\lvert\beta\rangle = 1/\sqrt{2}(Y_3^{+2}-Y_3^{-2})$	Γ_7 : 0 $\lvert D\rangle = -\lvert\bar{\beta}\rangle$ $\lvert\bar{D}\rangle = \lvert\beta\rangle$

(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$\lvert\delta\rangle$，$\lvert\varepsilon\rangle$，$\lvert\beta\rangle$に$m_s=-1/2$のスピン関数を組合せた場合をそれぞれ$\lvert\bar{\delta}\rangle$，$\lvert\bar{\varepsilon}\rangle$，$\lvert\bar{\beta}\rangle$で示した。

又　$\Delta=\frac{7}{33}\{5\cdot\frac{e^2\langle r^4\rangle}{R^5}-\frac{45}{13}\cdot\frac{e^2\langle r^6\rangle}{R^7}\}$

$\Theta=\frac{7}{33}\{4\cdot\frac{e^2\langle r^4\rangle}{R^5}+\frac{30}{13}\cdot\frac{e^2\langle r^6\rangle}{R^7}\}$　である。

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（Δ，Θ）およびスピン軌道結合定数（ζ）の値を求める。

$$\Gamma_6 : \left| \Delta + \Theta + 3/2 \cdot \zeta \right| \quad \cdots\cdots (2-9)$$

$$\Gamma_8 : \begin{vmatrix} \Delta + \Theta - 3/4 \cdot \zeta & 3\sqrt{5}/4 \cdot \zeta \\ 3\sqrt{5}/4 \cdot \zeta & \Delta + 1/4 \cdot \zeta \end{vmatrix} \quad \cdots\cdots (2-10)$$

$$\Gamma_7 : \begin{vmatrix} \Delta - 1/2 \cdot \zeta & \sqrt{3} \cdot \zeta \\ \sqrt{3} \cdot \zeta & 0 \end{vmatrix} \quad \cdots\cdots (2-11)$$

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 g 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，g 値は2－13式で求められる。[58]

$$\left.\begin{aligned} |+> &= a\,|D> - b\,|D'> \\ |->&= a\,|\bar{D}> - b\,|\bar{D}'> \end{aligned}\right\} \quad \cdots\cdots (2-12)$$

$$\left.\begin{aligned} g_{//} &= 2 <\pm|\vec{l}_z + 2\vec{s}_z|\pm> = 2(a^2 - 4/\sqrt{3} \cdot ab) \\ g_{\perp} &= <\pm|\vec{l}_{\pm} + 2\vec{s}_{\pm}|\mp> = 2(a^2 - 4/\sqrt{3} \cdot ab) \end{aligned}\right\} \quad \cdots\cdots (2-13)$$

ところで，2－11式に含まれているパラメータは Δ と ζ であるから，これらの比を一つの変数として g 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_0）は2－15式となる。但し，$0 \leq x \leq 1$ である。

$$x = \zeta/(\Delta + \zeta) \quad \cdots\cdots (2-14)$$

$$E_0 = \sqrt{3} \cdot \zeta \cdot X \quad \cdots\cdots (2-15)$$

但し，$$X = \frac{1}{2\sqrt{3}} \left\{ \frac{2-3x}{2x} - \sqrt{\left(\frac{2-3x}{2x}\right)^2 + 12} \right\}$$

更に，規格直交条件より，2－12式の a と 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。

$$g_{//} = g_{\perp} = \frac{2(4X+\sqrt{3})}{\sqrt{3}(X^2+1)} \quad \cdots\cdots (2-16)$$

ここで，基底準位（Γ_7）から励起準位（Γ_7'，Γ_8，Γ_8' および Γ_6）迄のエネルギー差を，それぞれ W_7'，W_8，W_8' および W_6 で表わすことにする。

スピン軌道結合定数は，2－11式と2－14式より，W_7' と x の関数として2－17式で表わされ，結晶場パラメータ（θ）は，2－9式と2－15式より，2－18式となる。

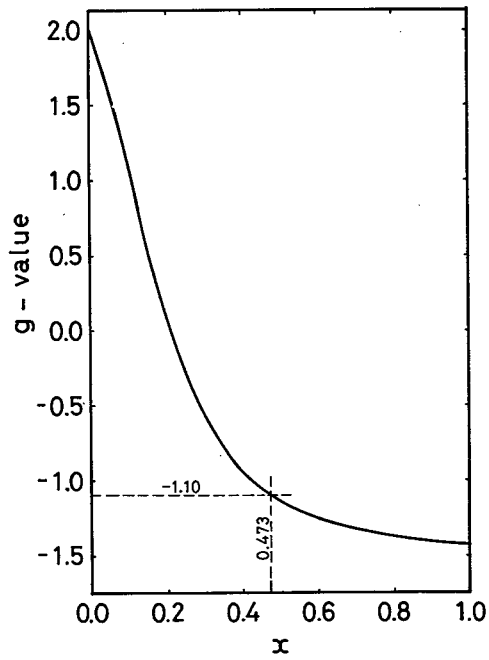

図2－6　g 値と x（$=\frac{\zeta}{\Delta+\zeta}$）の関係

$$\zeta = \frac{2xW_7'}{\sqrt{57x^2-12x+4}} \quad \cdots\cdots (2-17)$$

$$\theta = W_6 - \frac{1}{2}\left\{\Delta + \frac{7}{2}\zeta + \sqrt{\left(\Delta - \frac{1}{2}\zeta\right)^2 + 12\zeta^2}\right\} \cdots\cdots (2-18)$$

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，UCl_6^- の電子スペクトル測定結果（表2－3参照）より，$W_7' = 6800\,cm^{-1}$ および $W_6 = 11520\,cm^{-1}$ とし，x と W_7' を2－17式に代入すると，$\zeta = 1933\,cm^{-1}$ となり，更にこの ζ と x を2－14式に代入して $\Delta = 2154\,cm^{-1}$ を，また Δ，ζ および W_6 を2－18式に代入して $\theta = 3661\,cm^{-1}$ をそれぞれ得る。得られた ζ，Δ および θ と2－10，15式より，$W_8' = 9662\,cm^{-1}$，$W_8 = 2952\,cm^{-1}$ となる。

最後に得られた W_8 と W_8' の値が，表2－3に示した $MUCl_6$ の電子スペクトル測定結果をほゞ説明し得ることにより，上に述べたパラメータ（ζ，Δ および θ）

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[59]は1900および1905cm^{-1}を，またEdelsteinら[60]は1913cm^{-1}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ら[23]はU(V)と同じ電子配置を持つPa(IV)とNp(VI)に対する値の直線的内挿より1950cm^{-1}を得ており，またReisfeldら[61]は，5f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ζ（U^{5+}）＝2010cm^{-1}を与えていることから，先に求めたζの値（1933cm^{-1}）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（ζ，ΔおよびΘ）が妥当な値であれば，これらによって$MUCl_6$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（ζ = 1933cm^{-1}，Δ = 2154cm^{-1}，Θ = 3661cm^{-1}）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）により磁化率を求め，$MUCl_6$の磁化率の報告[12]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（Γ_7：二重縮連）と第1励起準位（Γ_8：四重縮退）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$MUCl_6$に関する測定値によく一致する。

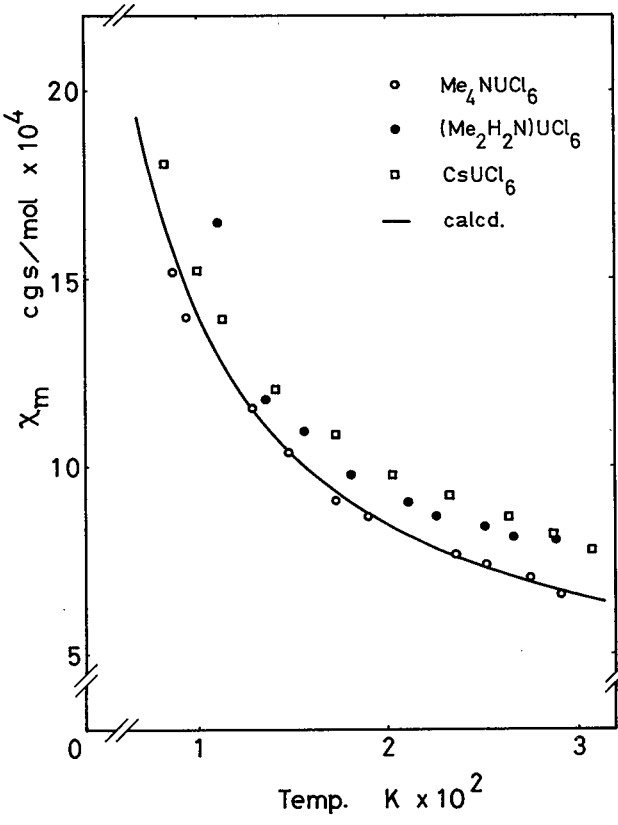

図2－7　UCl_6^-の磁化率実測値と計算値の比較

以上述べた様に，O_h結晶場

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_{2v}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[110]，本項で取扱う結晶場は，典型的なC_{2v}対称ではなく，O_h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

$$\boldsymbol{H}_{C_{2v}} = A_2 \langle r^2 \rangle \alpha \{ \boldsymbol{O}_2^0 + D_2^2 \boldsymbol{O}_2^2 \} + A_4 \langle r^4 \rangle \beta \{ \boldsymbol{O}_4^0 + D_4^2 \boldsymbol{O}_4^2 + D_4^4 \boldsymbol{O}_4^4 \}$$
$$+ A_6 \langle r^6 \rangle \gamma \{ \boldsymbol{O}_6^0 + D_6^2 \boldsymbol{O}_6^4 + D_6^4 \boldsymbol{O}_6^4 + D_6^6 \boldsymbol{O}_6^6 \} \quad \cdots\cdots (2-19)$$

を2－20式

$$\boldsymbol{H}_{C_{2v}} = \boldsymbol{H}_{O_h} + \varepsilon \{ \boldsymbol{O}_2^0 + \tau \boldsymbol{O}_2^2 \} \quad \cdots\cdots (2-20)$$

で近似し，2個のパラメータ（ε，τ）によってO_h結晶場に対するC_{2v}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

$\Gamma_6(O_h)$ |A>	$\Gamma_8(O_h)$ |B'>	$\Gamma_8(O_h)$ |B>	$\Gamma_8'(O_h)$ |C'>	$\Gamma_8(O_h)$ |C>	$\Gamma_7'(O_h)$ |D'>	$\Gamma_7(O_h)$ |D>
$\Delta+\Theta+\frac{3}{2}\zeta$	$\sqrt{2}\,\varepsilon$	$\sqrt{10}\,\varepsilon$	$\frac{2\sqrt{6}}{3}\tau\varepsilon$	$\frac{\sqrt{30}}{3}\tau\varepsilon$	0	0
$2\sqrt{2}\,\varepsilon$	$\Delta+\Theta-\frac{3}{4}\zeta-2\varepsilon$	$\frac{3\sqrt{5}}{4}\zeta+\sqrt{5}\varepsilon$	$\frac{2\sqrt{3}}{3}\tau\varepsilon$	$-\frac{\sqrt{15}}{3}\tau\varepsilon$	$-\frac{\sqrt{30}}{3}\tau\varepsilon$	0
$\sqrt{10}\,\varepsilon$	$\frac{3\sqrt{5}}{4}\zeta+\sqrt{5\varepsilon}$	$\Delta+\frac{1}{4}\zeta$	$-\frac{\sqrt{15}}{3}\tau\varepsilon$	0	0	0
$\frac{2\sqrt{6}}{3}\tau\varepsilon$	$\frac{2\sqrt{3}}{3}\tau\varepsilon$	$-\frac{\sqrt{15}}{3}\tau\varepsilon$	$\Delta+\Theta-\frac{3}{4}\zeta+2\varepsilon$	$\frac{3\sqrt{5}}{4}\zeta-\sqrt{5\varepsilon}$	$\sqrt{10}\varepsilon$	0
$\frac{\sqrt{30}}{3}\tau\varepsilon$	$-\frac{\sqrt{15}}{3}\tau\varepsilon$	0	$\frac{3\sqrt{5}}{4}\zeta-\sqrt{5\varepsilon}$	$\Delta+\frac{1}{4}\varepsilon$	0	0
0	$-\frac{\sqrt{30}}{3}\tau\varepsilon$	0	$\sqrt{10}\,\varepsilon$	0	$\Delta+\frac{1}{2}\zeta$	$\sqrt{3}\,\zeta$
0	0	0	0	0	$\sqrt{3}\,\zeta$	0

$\cdots\cdots (2-21)$

列要素を求めると，2－21式となる。Leungら[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_{2v}歪の効果は，1個のパラメータεのみで近似的に表わされる。そこで，0～1200cm^{-1}のε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_{2v}歪の効果を列記すると，1)〔$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$〕の遷移エネルギーは$\varepsilon$の値によらずほゞ一定である。2) Γ_8およびΓ_8'が分裂し，その幅はεと共に増大する。3)〔$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$〕の遷移エネルギーは$\varepsilon$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Γ_7状態が，C_{2v}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，〔$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$〕の遷移エネルギーが$\varepsilon$の変化に対して殆ど一定であることから，$g$値は$\varepsilon$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。

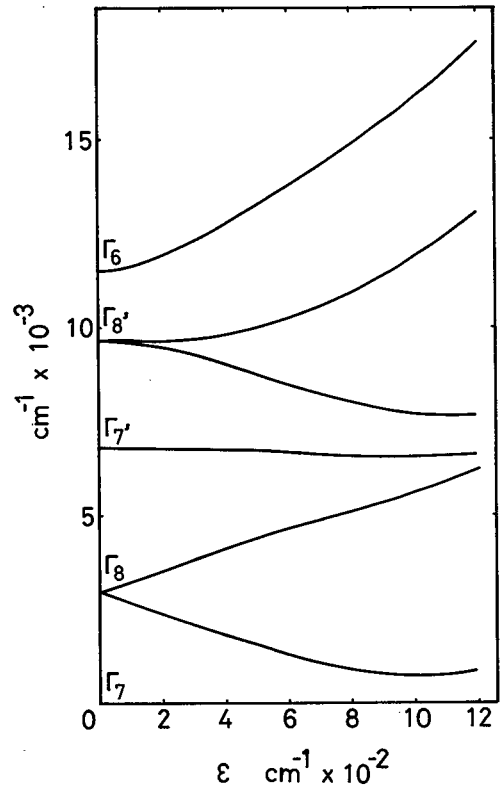

図2－8　O_hに対するC_{2v}歪のパラメータ（ε）とエネルギー準位の関係

次に，C_{2v}歪のパラメータεの値を決定し，UCl_5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Γ_7，Γ_7'およびΓ_6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Γ_8レベルに関して，Jahn－Teller効果は重要であり，これによって

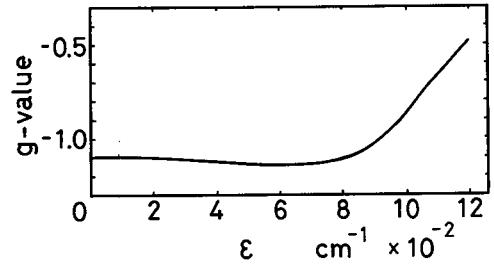

図2－9　O_hに対するC_{2v}歪のパラメータ（ε）とg値の関係

Γ_8 および Γ_8' レベルはかなり分裂することが期待される[62]。実際，O_h 結晶場を持つと考えられる種々の $M^+UCl_6^-$ 化合物において，UCl_6^- の電子スペクトル測定の結果，Γ_8' レベルの分裂（約 540cm^{-1}）が観測されている[9,23]。Selbin らは，いくらか厳密性を欠くが，Γ_8' 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[23]，$UOCl_5^{2-}$[15] および $UOBr_5^{2-}$ と UOF_5^{2-}[16] について，その Γ_8' 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_5 における C_{2v} 歪のパラメータ ε の値を決定する。

表２－５　UCl_5 のエネルギー・レベルと g 値

	Crystal[37] State	Vapor[36] Phase	Solution[9] in $SiCl_4$	in CCl_4	this found	work Calc.
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$	—	—	—	—	—	1861
	4300	4386	4360	4405	—	4080
Γ_7'	6643	6658	6650	6650	—	6750
Γ_8'	8950	8850	8930	8940	—	9046
	9772	9615	9690	9660	—	9797
Γ_6	11665	—	11920	11930cm^{-1}	—	12696cm^{-1}
g－value	—	—	—	—	−1.188	−1.123

表２－５に示した UCl_5 の電子スペクトル測定結果より，Γ_8' の分裂幅を 760cm^{-1} とし，これに対応する ε の値を図２－８より読み取ると，$\varepsilon = 390cm^{-1}$ となり，この ε 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，$\varepsilon = 390cm^{-1}$ に対する g 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，先に求めたパラメータ（Δ，Θ，ζ および τ）と本項で求めたパラメータ（ε）を用いて，UCl_5 の磁化率を計算し，実測値との比較を行う。

２－21 式に，$\Delta = 2154cm^{-1}$，$\Theta = 3661cm^{-1}$，$\zeta = 1933cm^{-1}$ および $\varepsilon = 390cm^{-1}$ 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（$|A\rangle$，$|B'\rangle$，$|B\rangle$，$|C'\rangle$，$|C\rangle$……）は表２－４の b 欄に

表２－６　UCl_5 のエネルギーと固有関数

エネルギー	固　有　関　数
12,696	0.83885 | A> + 0.39521 | B'> + 0.37107 | B> − 0.04113 | C'> − 0.02733 | C> + 0.00250 | D'> + 0.00085 | D> 0.83885 | $\overline{A}$> + 0.39521 | $\overline{B'}$> + 0.37107 | $\overline{B}$> − 0.04113 | $\overline{C'}$> − 0.02733 | $\overline{C}$> + 0.00250 | $\overline{D'}$> + 0.00085 | $\overline{D}$>
9,797	− 0.09603 | A> + 0.16860 | B'> + 0.15861 | B> + 0.80619 | C'> + 0.45764 | C> + 0.25092 | D'> + 0.12186 | D> − 0.09603 | $\overline{A}$> + 0.16860 | $\overline{B'}$> + 0.15861 | $\overline{B}$> + 0.80619 | $\overline{C'}$> + 0.45764 | $\overline{C}$> + 0.25092 | $\overline{D'}$> + 0.12186 | $\overline{D}$>
9,046	0.53520 | A> − 0.61413 | B'> − 0.52465 | B> + 0.21868 | C'> + 0.09929 | C> + 0.05173 | D'> + 0.02820 | D> 0.53520 | $\overline{A}$> − 0.61413 | $\overline{B'}$> − 0.52465 | $\overline{B}$> + 0.21868 | $\overline{C'}$> + 0.09929 | $\overline{C}$> + 0.05173 | $\overline{D'}$> + 0.02820 | $\overline{D}$>
6,749	− 0.00946 | A> + 0.00052 | B'> − 0.02312 | B> − 0.14826 | C'> − 0.28922 | C> + 0.71302 | D'> + 0.62076 | D> − 0.00946 | $\overline{A}$> + 0.00052 | $\overline{B'}$> − 0.02312 | $\overline{B}$> − 0.14826 | $\overline{C'}$> − 0.28922 | $\overline{C}$> + 0.71302 | $\overline{D'}$> + 0.62076 | $\overline{D}$>
4,080	− 0.01438 | A> − 0.03453 | B'> + 0.06580 | B> + 0.51332 | C'> − 0.83154 | C> − 0.06572 | D'> − 0.18707 | D> − 0.01438 | $\overline{A}$> − 0.03453 | $\overline{B'}$> + 0.06580 | $\overline{B}$> + 0.51332 | $\overline{C'}$> − 0.83154 | $\overline{C}$> − 0.06572 | $\overline{D'}$> − 0.18707 | $\overline{D}$>
1,861	0.01946 | A> + 0.65976 | B'> − 0.74559 | B> + 0.04185 | C'> − 0.04827 | C> + 0.01964 | D'> − 0.06307 | D> 0.01946 | $\overline{A}$> + 0.65976 | $\overline{B'}$> − 0.74559 | $\overline{B}$> + 0.04185 | $\overline{C'}$> − 0.04827 | $\overline{C}$> + 0.01964 | $\overline{D'}$> − 0.06307 | $\overline{D}$>
0 cm^{-1}	− 0.00041 | A> − 0.04178 | B'> + 0.03369 | B> − 0.11536 | C'> + 0.05026 | C> + 0.64904 | D'> − 0.74835 | D> − 0.00041 | $\overline{A}$> − 0.04178 | $\overline{B'}$> + 0.03369 | $\overline{B}$> − 0.11536 | $\overline{C'}$> + 0.05026 | $\overline{C}$> + 0.64904 | $\overline{D'}$> − 0.74835 | $\overline{D}$>

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（$\vec{l}+2\vec{s}$）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，UCl_5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。

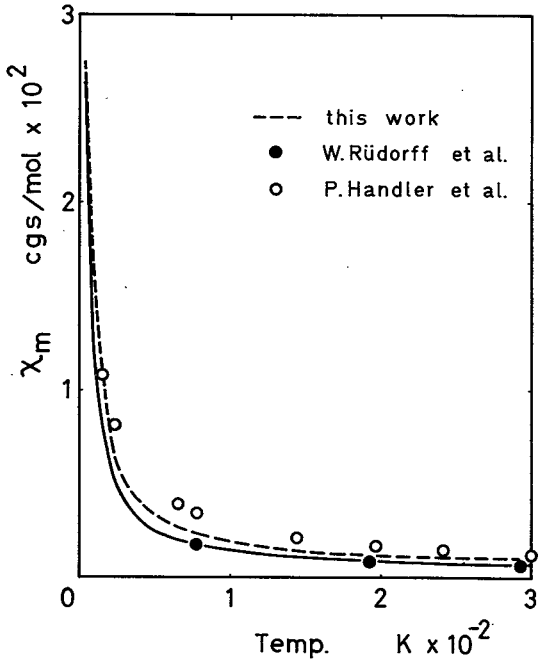

図2－10　UCl_5の磁化率実測値と計算値の比較

以上のことから、UCl_5については，O_h結晶場に僅かのC_{2v}歪を考慮することによって，その電子スペクトル，g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　（$\vec{l}+2\vec{S}$）の行列要素
$<|\vec{l}_z+2\vec{S}_z|>$

	$\|A>$	$\|B'>$	$\|B>$	$\|C'>$	$\|C>$	$\|D'>$	$\|D>$
$\|A>$	$4/3$	$7\sqrt{10}/6$	$\sqrt{10}/2$	0	0	0	0
$\|B'>$	$7\sqrt{2}/6$	$1/6$	$\sqrt{5}/2$	0	0	0	0
$\|B>$	$\sqrt{10}/2$	$\sqrt{5}/2$	$3/2$	0	0	0	0
$\|C'>$	0	0	0	$-1/2$	$\sqrt{5}/2$	$-\sqrt{10}/2$	0
$\|C>$	0	0	0	$\sqrt{5}/2$	$-1/2$	$-\sqrt{2}/2$	$-2\sqrt{6}/3$
$\|D'>$	0	0	0	$-\sqrt{10}/2$	$-\sqrt{2}/2$	0	$-2\sqrt{3}/3$
$\|D>$	0	0	0	0	$-\sqrt{6}/3$	$-\sqrt{3}/3$	-1

$<|\vec{l}_z+2\vec{S}_z|>$

	$\|\bar{A}>$	$\|\bar{B}'>$	$\|\bar{B}>$	$\|\bar{C}'>$	$\|\bar{C}>$	$\|\bar{D}'>$	$\|\bar{D}>$
$\|\bar{A}>$	$-4/3$	$-7\sqrt{2}/6$	$-\sqrt{10}/2$	0	0	0	0
$\|\bar{B}'>$	$-7\sqrt{2}/6$	$-1/6$	$-\sqrt{5}/2$	0	0	0	0
$\|\bar{B}>$	$-\sqrt{10}/2$	$-\sqrt{5}/2$	$-3/2$	0	0	0	0
$\|\bar{C}'>$	0	0	0	$1/2$	$-\sqrt{5}/2$	$\sqrt{10}/2$	0
$\|\bar{C}>$	0	0	0	$-\sqrt{5}/2$	$1/2$	$\sqrt{2}/2$	$2\sqrt{6}/3$
$\|\bar{D}'>$	0	0	0	$\sqrt{10}/2$	$\sqrt{2}/2$	0	$2\sqrt{3}/3$
$\|\bar{D}>$	0	0	0	0	$2\sqrt{6}/3$	$2\sqrt{3}/3$	1

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

	$\|\bar{A}>$	$\|\bar{B}'>$	$\|\bar{B}>$	$\|\bar{C}'>$	$\|\bar{C}>$	$\|\bar{D}'>$	$\|\bar{D}>$
$\|A>$	$4/3$	$-7\sqrt{2}/12$	$-\sqrt{10}/4$	$7\sqrt{6}/12$	$\sqrt{30}/4$	0	0
$\|B'>$	$-7\sqrt{2}/12$	$-1/3$	$\sqrt{5}/2$	$-\sqrt{3}/6$	0	$\sqrt{30}/4$	0
$\|B>$	$-\sqrt{10}/4$	$\sqrt{5}/2$	0	0	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{6}/4$	$\sqrt{2}$
$\|C'>$	$7\sqrt{6}/12$	$-\sqrt{3}/6$	0	0	$\sqrt{5}/2$	$\sqrt{10}/4$	0
$\|C>$	$\sqrt{30}/4$	0	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{5}/2$	1	$\sqrt{2}/4$	$\sqrt{6}/3$
$\|D'>$	0	$\sqrt{30}/4$	$\sqrt{6}/4$	$\sqrt{10}/4$	$\sqrt{2}/4$	0	$-2\sqrt{3}/3$
$\|D>$	0	0	$\sqrt{2}$	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 UCl_5 を取り上げて，できる限り簡便かつ高収率で純粋な UCl_5 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。

UCl_5 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

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）を密封状態のまゝに保つことによって，固相のUCl_5および液相中のUCl_5の何れも全く安定に保存し得る。しかし，UCl_5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_5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_5結晶を得る唯一の回収法と考えられる。

UCl_5[8,34]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$MoCl_5$[63]では，約22 Kにおいて強磁性転移が観測されており[64]，また，磁気的秩序状態の形成にとって重要なU－Cl－U間の距離がUCl_5の場合とほゞ等しいUCl_3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[39,40]にも拘らず，本実験結果，UCl_5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，UCl_5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_5の磁化率に関しては，従来2つの異なったデータ即ち，Rüdorffら（77～398 K）[38]によるものとHandlerら（14～300 K）[39]による報告がある。この点について近年Siddall[65]は，UCl_5・$SOCl_2$等，UCl_5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，Rüdorffら[38]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_5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Siddall[65]の推論に一致した。

UCl_5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^1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_{2v}歪を持つO_h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，UCl_5中でウラン・イオンは〔Rn〕$5f^1$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。

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

第 3 章　UCl_5・tcac の合成と磁化率およびESR

第 1 節　序

UCl_5 のトリクロロ・アクリリル・クロライド（tcac：$Cl_2C=CClCOCl$）附加化合物は，最初，5 UCl_5・tcac として 1960 年に Panzer ら[66]によって報告されたが，その後の研究によって UCl_5・tcac であることが確証された。[9] その合成法は，純粋な UCl_4 を得るための合成法として知られている UO_3 とヘキサクロロ・プロペン（hcp：$Cl_3CCCl=CCl_2$）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_5・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_3 および U_3O_8）と hcp の反応は Pitt ら[68]の報告で最初に見られ，この反応を用いた UCl_5・tcac の合成に関する報告が Selbin ら[9]および Sherrill ら[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_3 および U_3O_8）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，伊藤ら[70]の報告によれば，この強い発熱反応は UO_3 に帰因するものであり，UO_3 の混入していない U_3O_8 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_3O_8 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_5・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_3O_8）を報告している。[70]

UCl_5・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，UCl_5・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[71]に比べて約 200cm^{-1} 低波数側にシフトすること。また，ν_{c-c} については高波数側へ約 50cm^{-1}，$\nu_{c=c}$ については低波数側に約 90cm^{-1} のシフトが報告されている。[9]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，UCl_5・(R_3PO)（R：C_6H_5 または C_8H_{17}）[72]では，自由な配位子に比べ，P＝O伸縮振動が低波数側

へ約 200cm^{-1}（$UCl_5\cdot(C_6H_5)_3PO$；217cm^{-1}，$UCl_5\cdot(C_8H_{17})_3PO$；161$cm^{-1}$）シフトすることから，$UCl_5\cdot$tcac におけるカルボニル伸縮振動，$\nu_{c=o}$ 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 UCl_5 の U(V)に配位するためと考えられる。[9] 更に，上に述べた $\nu_{c=c}$ および $\nu_{c=c}$ のシフトもまた，この構造を示唆している。従って，$UCl_5\cdot$tcac の U(V)は，5個の塩素と1個の酸素に囲まれ，C_{4v} 対称結晶場の作用を受けると考えられる。

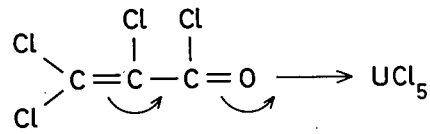

図3－1　$UCl_5\cdot$tcac の構造

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，$UCl_5\cdot$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[26]。従って，$UCl_5\cdot$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。$UCl_5\cdot$tcac はこの様な性質のため，種々の U(V)化合物，$UCl_5\cdot L$[26,27]，UOX_5^{2-}（X：Cl，F）[15] および UCl_6^-[73] の合成における出発物質として非常に有用である。

$UCl_5\cdot$tcac の溶液（溶媒：$SOCl_2$，C_6H_6，CS_2 および CCl_4）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，[9] 前者の測定結果より，その結晶場は O_h よりも幾らか対称性が低い（C_{4v}）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[9] 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。[74]

第2節　UCl_5・tcacの合成と分析結果

3－2－1．試　　薬

八三酸化ウラン（U_3O_8）：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[46]。

ヘキサクロロ・プロペン（$CCl_3CCl=CCl_2$）：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_4）：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_5・tcacの合成は，八三酸化ウラン（U_3O_8）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_3O_8のX

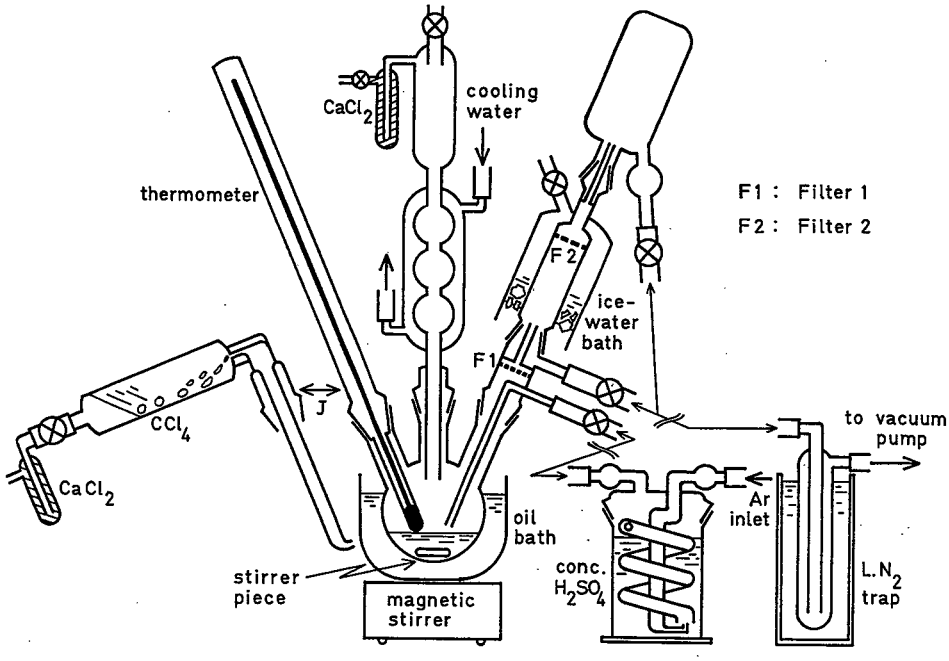

図3－2　　UCl_5・tcacの合成装置

線回折を行って，強い発熱反応の原因となるUO_3が混入していないことを確めた。また，伊藤らの報告[70]に従って，U_3O_8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口フラスコにU_3O_8（約5.9g）を投入し，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17ml）を三つ口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；No.5）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；No.3）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によって数回洗浄する。この時，四塩化炭素に溶存していたり，或は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，F2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，UCl_5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，UCl_5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，UCl_5・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％；Cl，35.4％；モル比Cl/U，6.08

計算値：U，39.1％；Cl，34.9％；モル比Cl/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[52]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[53]を用いた。その結果，χ_{dia}（UCl_5・tcac）＝－256.1 × 10^{-6} cgs/mol

３－３－２．実験結果

UCl_5・tcacの磁化率測定結果をχ_m－Ｔ曲線および，χ_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，χ_m^{-1}－Ｔ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，UCl_5・tcacの磁化磁は，第２章で述べたUCl_5の場合とほゞ等しいことがわかる。このχ_m^{-1}－Ｔ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，μ_{eff} ＝ 1.33 B. M.

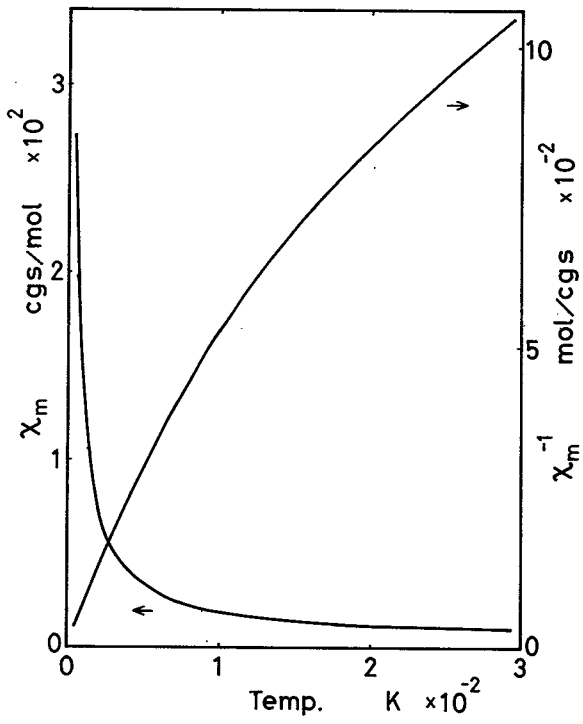

図３－３　　UCl_5・tcacの磁化率

（ワイス定数：－16.7），また150～300Kではμ_{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，$5f^1$電子配置の基底項$^2F_{5/2}$に対して2－5式から得られるμ_{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，χ_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^{-3} 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。

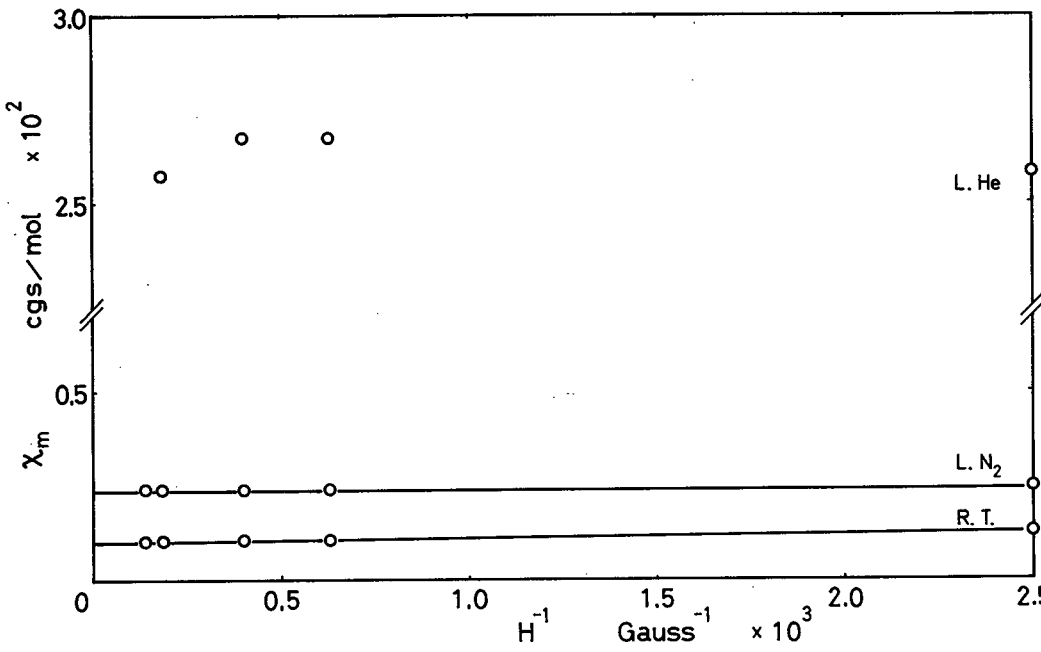

図3－4　　UCl_5・tcacの磁化率の磁場依存性

UCl_5・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

ードであった。尚，このシグナルから求めたg値（L. N_2）は1.16であり，前章で述べたUCl_5（$|g|$＝1.188）や，$MUCl_6$タイプの化合物（$|g|$＝1.0～0.2）[9,24]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。

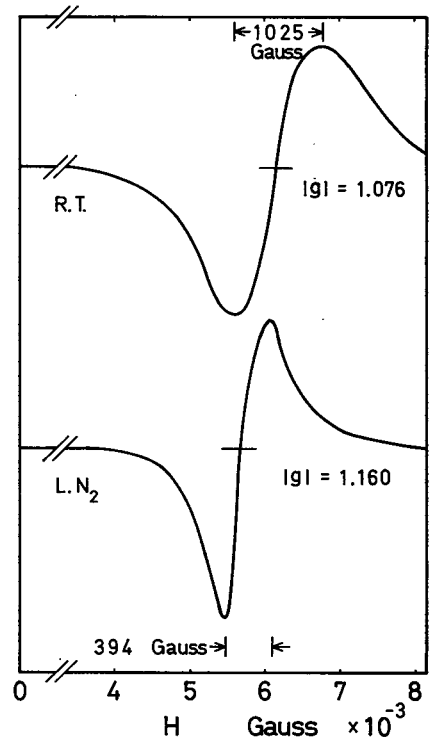

図3－5　UCl_5・tcacのESRシグナル

第4節　考　　察

UCl_5・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_5・tppo[72,75]（tppo：トリフェニルフォスフィンオキサイド）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[76]が指摘した様に，UCl_5・tcacの電子スペクトル測定結果が，O_h結晶場を持つUCl_6^-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，UCl_5・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_{2v}歪の効果に関する考察と同様の方法を用いて，僅かのC_{4v}歪を持つO_h結晶場の評価を行うことによって，UCl_5・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[74]。

前章（2－4－1．）では，O_h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（Δ，Θ）およびスピン軌道結合定数（ζ）の決定と，それらの値の

妥当性を示したが，本節では，O_h 結晶場に C_{4v} 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_{4v} 歪の効果を評価する。

$5f^1$ 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 Γ_6 と2個の Γ_8 および Γ_7 状態の生じることを先に **2－4－1．** で述べたが，更に C_{4v} 迄対称性が低下すると，Γ_8 準位が Γ_6 と Γ_7 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（$O_h \rightarrow C_{4v}$）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_{4v} 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。

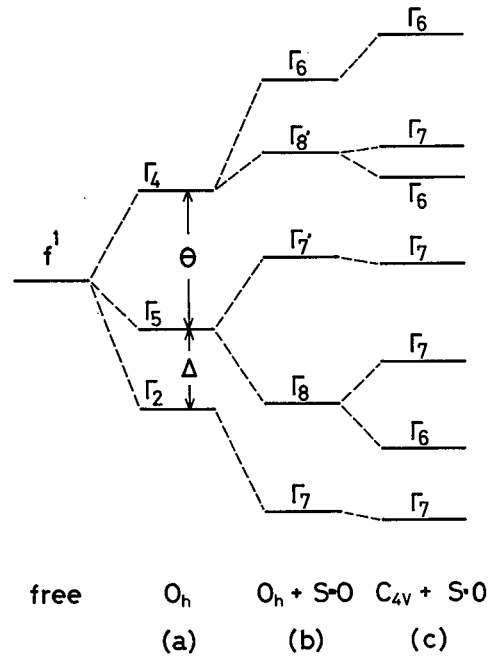

図3－6　結晶場とスピン軌道結合による $5f^1$ 系のエネルギー準位分裂図

$$\boldsymbol{H}_{C_{4v}} = \boldsymbol{H}_{O_h} + \varepsilon \boldsymbol{O}_2^0 + \delta \boldsymbol{O}_4^0 + \eta \boldsymbol{O}_6^0 \quad \cdots\cdots (1-3)$$

但し，$\varepsilon = (1/2)\, e^2 \langle r^2 \rangle \alpha \{ -2Z_1/a^3 + Z_2/b^3 + Z_1/c^3 \}\ 3$

$\delta = (1/2)^3 e^2 \langle r^4 \rangle \beta \{ -2Z_1/a^5 + Z_2/b^5 + Z_1/c^5 \}\ 60$

$\eta = (1/2)^4 e^2 \langle r^6 \rangle \gamma \{ -2Z_1/a^7 + Z_2/b^7 + Z_1/c^7 \}\ 180$

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_1e と Z_2e 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，$\boldsymbol{O}_n^m$ は Stevens の等価演算子[77]で，α, β および γ はその係数，[56] $\langle r^n \rangle$ は $5f$ 軌道の動径距離の n 乗平均値をそれぞれ意味する。$\boldsymbol{H}_{O_h}$ 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個のパラメータ（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[15]の指摘する様に，一組のデータからこれらのパラメータ（ε，δ，η）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_5・tcac では C_{4v} 歪は小さいと考えられるが，この場合 δ と η は ε に比較してかなり小さい値になることから，O_h 結晶場に対する C_{4v} 歪のハミルトニアンを 1 個のパラメータ（ε）で近似し，O_h 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。

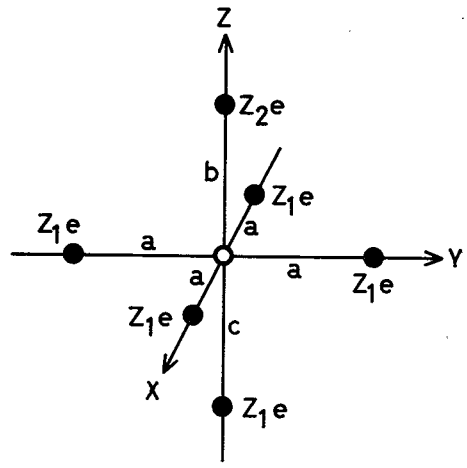

図３－７　　UCl_5・tcac の結晶場

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_{O_h} + \boldsymbol{H}_{S.O.} + \varepsilon \boldsymbol{O}_2^0 \quad \cdots\cdots (3-2)$$

但し，$\boldsymbol{H}_{O_h}$ と $\boldsymbol{H}_{S.O.}$ 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 Γ_6 および Γ_7 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。

$$\Gamma_7(C_{4v}):\quad \begin{array}{ccc} \Gamma_6(O_h) & \Gamma_8'(O_h) & \Gamma_8(O_h) \\ |A> & |B'> & |B> \end{array}$$
$$\left|\begin{array}{ccc} \Delta+\Theta+\frac{3}{2}\zeta & 2\sqrt{2}\,\varepsilon & \sqrt{10}\,\varepsilon \\ 2\sqrt{2}\,\varepsilon & \Delta+\Theta-\frac{3}{4}\zeta-2\varepsilon & \frac{3\sqrt{5}}{4}\zeta+\sqrt{5}\,\varepsilon \\ \sqrt{10}\,\varepsilon & \frac{3\sqrt{5}}{4}\zeta+\sqrt{5}\,\varepsilon & \Delta+\frac{1}{4}\zeta \end{array}\right| \cdots\cdots (3-3)$$

$$\Gamma_7(C_{4v}):\quad \begin{array}{cccc} \Gamma_8'(O_h) & \Gamma_8(O_h) & \Gamma_7'(O_h) & \Gamma_7(O_h) \\ |C'> & |C> & |D'> & |D> \end{array}$$
$$\left|\begin{array}{cccc} \Delta+\Theta-\frac{3}{4}\zeta+2\varepsilon & \frac{3\sqrt{5}}{4}\zeta-\sqrt{5}\,\varepsilon & \sqrt{10}\,\varepsilon & 0 \\ \frac{3\sqrt{5}}{4}\zeta-\sqrt{5}\,\varepsilon & \Delta+\frac{1}{4}\zeta & 0 & 0 \\ \sqrt{10}\,\varepsilon & 0 & \Delta-\frac{1}{2}\zeta & \sqrt{3}\,\zeta \\ 0 & 0 & \sqrt{3}\,\zeta & 0 \end{array}\right| \cdots\cdots (3-4)$$

3－3式および3－4式は丁度，C_{4v}歪の作用によってΓ_8状態がΓ_6とΓ_7状態に分裂し，全体として3個のΓ_6と4個のΓ_7状態が生じることに対応している。

C_{4v}歪によって生じるエネルギーの変化は，C_{4v}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ば図3－8となる。この図から次のことがわかる。即ち，1）〔$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$〕の遷移エネルギーは$\varepsilon$に関係なくほゞ一定である。2）$\Gamma_8$および$\Gamma_8'$は$\varepsilon$の増大に伴って分裂する。3）$\varepsilon$の増大に伴う〔$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$〕の遷移エネルギーの増大は著しい。

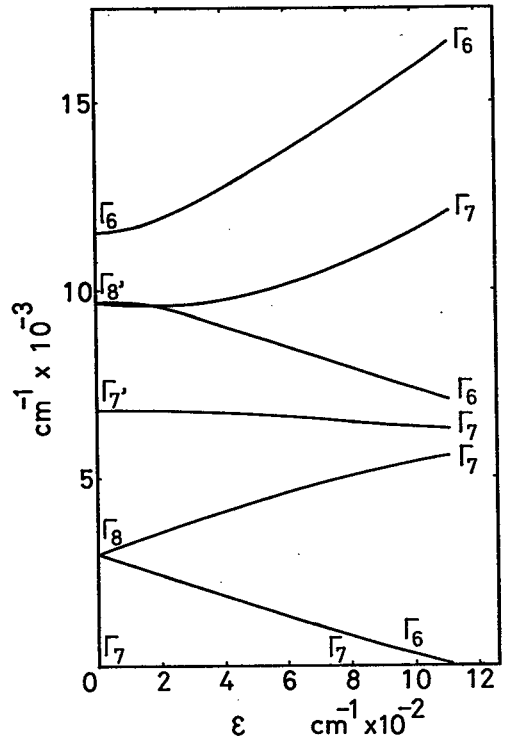

図3－8　O_hに対するC_{4v}歪のパラメータ（ε）とエネルギー準位の関係

一方，g値については，3－4式で明らかな様に，O_h結晶場におけるΓ_7準位が，C_{4v}歪によって生じるΓ_7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期待されるので，ε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。[15] こうして求めたg値とεの関係を図3－9に示した。

次に，歪のパラメータ，εを決定し，UCl_5・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。εの値の決定は，**2－4－2.** で述べた様に，Γ_8'レベ

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_5・tcac の電子スペクトル測定結果より，Γ_8' の分裂幅は $800cm^{-1}$ と考え，この分裂幅に相当する C_{4v} 歪の程度を図３－８より求めると，$\varepsilon = 420cm^{-1}$ 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，$\varepsilon = 420cm^{-1}$ に相当する g 値を図３－９から求めると $g = -1.128$

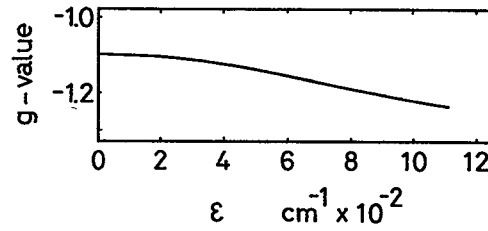

図３－９　O_h に対する C_{4v} 歪のパラメータ（ε）と g 値の関係

表３－１　UCl_5・tcac のエネルギーレベルと g 値

	Solid	in C_6H_6	ref.（9） in CS_2	in CCl_4	in $SOCl_2$	this work found	Calcd
$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$	—	—	—	—	—	—	1783
	—	—	4184	—	4184	—	4144
Γ_7'	—	6575	6757	6752	6784	—	6731
Γ_8'	—	9578	9381	9478	9592	—	9001
	—	10357	10277	10395	10417	—	9796
Γ_6	—	11675	11710	11682	$11751cm^{-1}$	—	$12822cm^{-1}$
g-value	1,095	—	—	—	—	−1.16	−1.128

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 結晶場パラメータ（Δ, Θ）およびスピン軌道結合定数（ζ）と本節で求めた C_{4v} 歪のパラメータ（ε）を用いて UCl_5・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 $\varepsilon = 420cm^{-1}$ 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

表３－２　　UCl_5・tcac のエネルギーと固有関数

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

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_5・tcac の

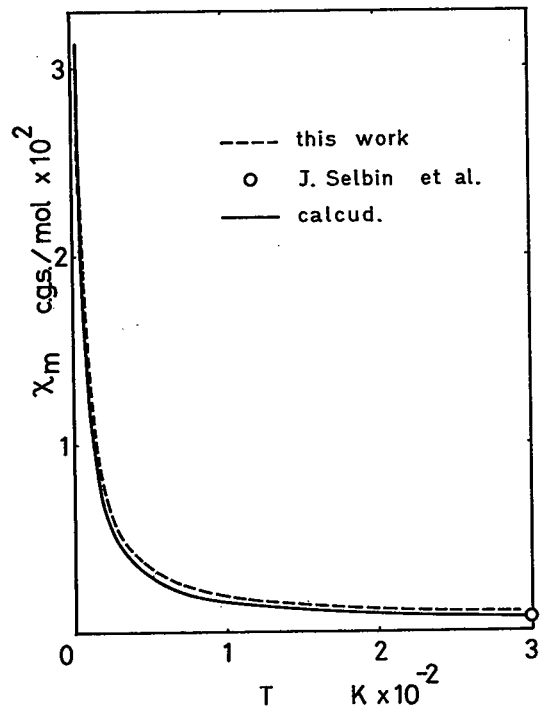

図３－10　UCl_5・tcac の磁化率実測値と計算値の比較（○；ref.９）

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_5・tcacに関しては，O_h 結晶場に僅かの C_{4v} 歪を考慮することによって，その電子スペクトル，g 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_5附加化合物の合成に際して出発物質となるUCl_5・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_5・tcacは，前章で取り扱ったUCl_5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_5・tcacにおいて，ウラン・イオンに作用する結晶場は，UCl_5（前章参照）の場合とは異なり，その構造上（図3－7参照）C_{4v} と考えられるにも拘らず，得られたUCl_5・tcacの磁化率（図3－3）およびESR測定結果（図3－5）は，UCl_5のそれらに酷似している。従って，UCl_5についても見られる傾向であるが，UCl_5・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_{4v} 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_{4v} 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，$5f^1$ 電子配置にスピン軌道相互作用と，これと同程度の O_h 結晶場効果を考慮し，更に結晶場に対して僅かの C_{4v} 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，UCl_5・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

ン・イオンの不対電子がウランの5f軌道に局在し，5f^1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　UCl_5・tpp と〔U_2Cl_9・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_5・tcac を出発物質として，一般式 UCl_5・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[26,27] によって報告されている。前章で述べた UCl_5・tcac や，UCl_5・$SOCl_2$ および UCl_5・PCl_5 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[26,27]。

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[26,27]。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[23]。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 UCl_5・tpp と ESR 測定の不十分な〔U_2Cl_9・tpa〕Cl を取り上げ，室温と液体窒素温度で ESR 測定を行うと共に，室温から液体ヘリウム温度迄の温度範囲で磁化率測定を行った。

第 2 節　UCl_5・tpp と〔U_2Cl_9・tpa〕Cl の合成と分析結果

4－2－1. 試　　薬

ベンゼン（C_6H_6）およびトルエン（C_7H_8）：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。

トリフェニル・ホスフィン（Ph_3P）およびトリフェニル・アルシン（Ph_3As）：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（$CCl_3CCl = CCl_2$）および四塩化炭素（CCl_4）：前章（3－2－1）に記したとおりである。

4－2－2. 実　　験

UCl_5・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_5・tpp（tpp：Ph_3P）および〔U_2Cl_9・tpa〕Cl（tpa：Ph_3As）の合成は，この様なUCl_5・tcacの特性に基づくSelbinらの合成法[26,27]により行った。

図4－1は，本実験で使用したUCl_5・tcac溶液の合成装置を示したもので，図中ⅠおよびⅡはUCl_5・tcacの合成装置（図3－2参照）であり，ⅢはUCl_5・tcac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の三つ口フラスコにU_3O_8（約5.9 g）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17 ml）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；No.5）上に移し，コック4の操作によって，残存するU_3O_8およびUCl_5・tcacの熱分解で生じる可能性のあるUCl_4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_5・tcac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_5・tcacをCCl_4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_5・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

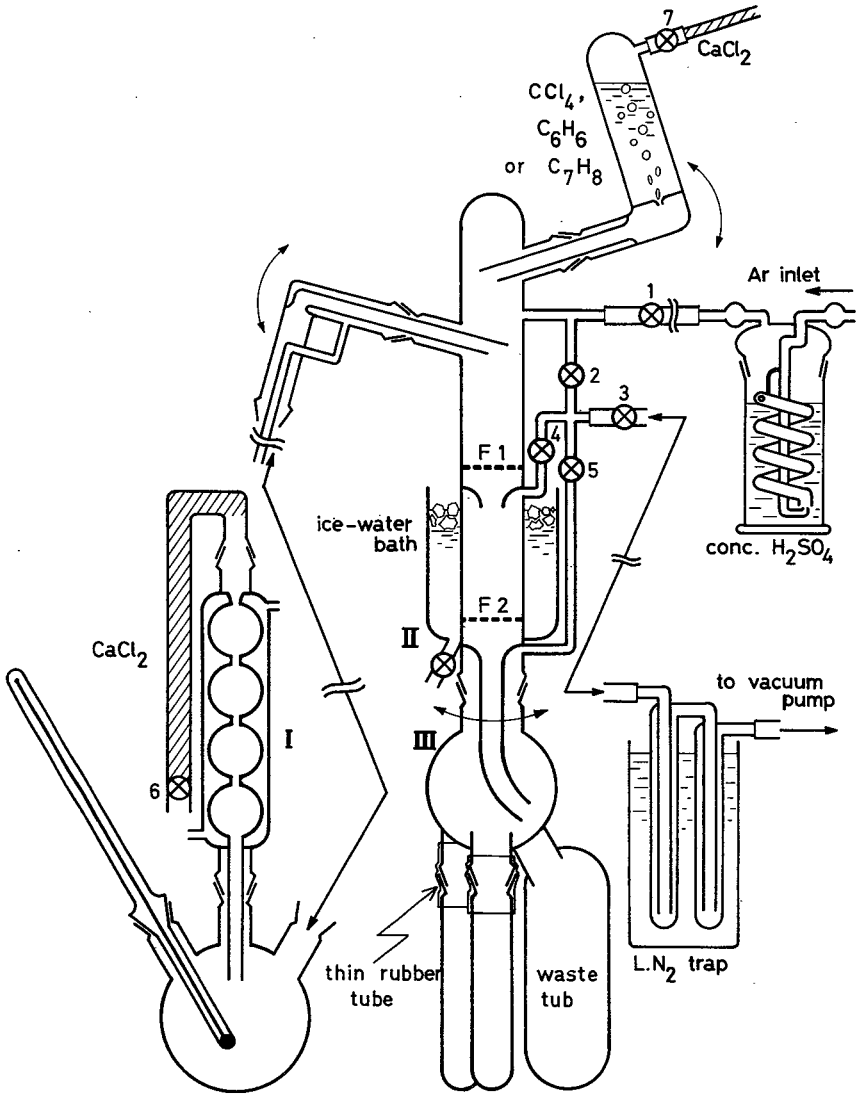

図４－１　　UCl_5・tcac のベンゼン又はトルエン溶液合成装置

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_5・tcac のベンゼン溶液をドライ・ボックス中で 50～100㎖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_5・tcac

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_5・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。

分析値：U，33.6％ ；C，36.5％ ；H，2.6％

計算値：U，35.1％ ；C，31.9％ ；H，2.2％

また，〔U_2Cl_9・tpa〕Clは淡緑色の微粉末状で，分析結果は次の通りである。

分析値：U，41.0％ ；C，20.5％ ；H，0.8％

計算値：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[52]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[53]を用いた。その結果，

$$\chi_{dia}\ (UCl_5\cdot tpp) = -343.8\times10^{-6}\ \ cgs/mol$$

$$\chi_{dia}\ (\text{〔}U_2Cl_9\cdot tpa\text{〕}Cl) = -463.2\times10^{-6}\ \ cgs/mol$$

4－3－2．実験結果

UCl_5・tppおよび〔U_2Cl_9・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χ_m－T曲線とχ_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，

磁化率は温度の低下と共に増大するが，〔U_2Cl_9・tpa〕Cl 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_m－T 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 UCl_5 や第3章の UCl_5・tcac の磁化率とはその傾向を異にしている。また，UCl_5・tpp が40～80K を界として低温側と高温側でそれぞれ χ_m^{-1}－T の直線性を示すのに対し，〔U_2Cl_9・tpa〕Cl では，直線性は約70K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_5・tpp については，4～50Kで μ_{eff}＝1.92 B. M.（ワイス定数：－16.1），100～300Kで μ_{eff}＝2.79 B. M.（ワイス定数

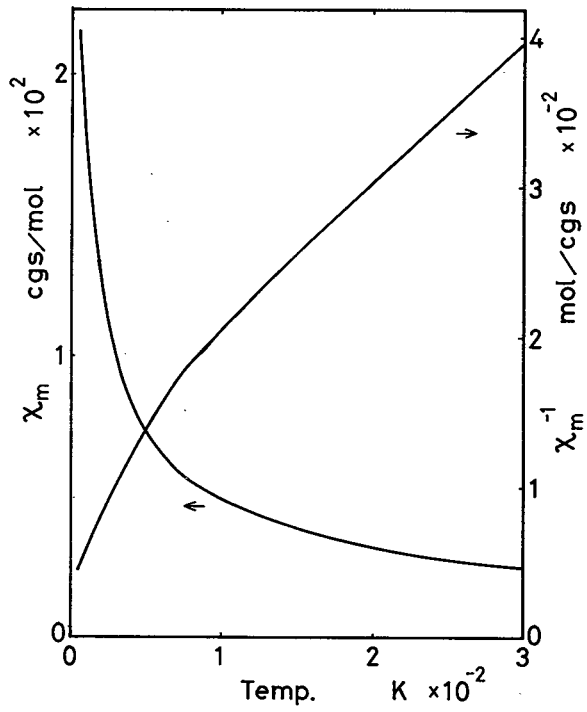

図4－2　UCl_5・tpp の磁化率

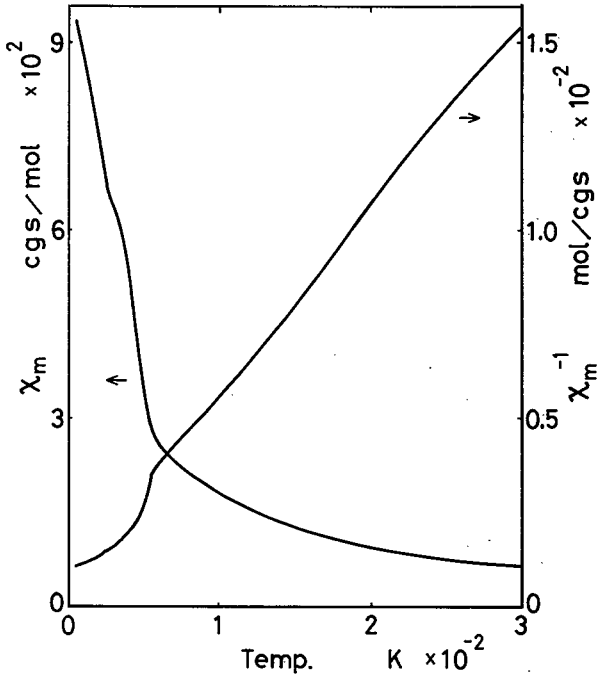

図4－3　〔U_2Cl_9・tpa〕Cl の磁化率

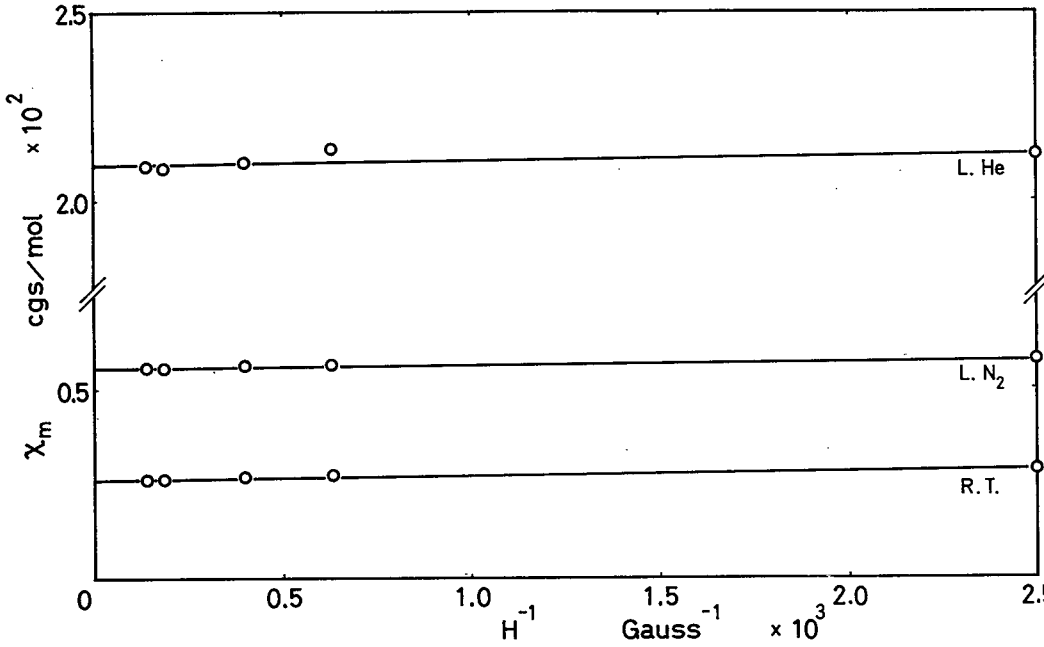

図４－４　　$UCl_5 \cdot$ tpp の磁化率の磁場依存性

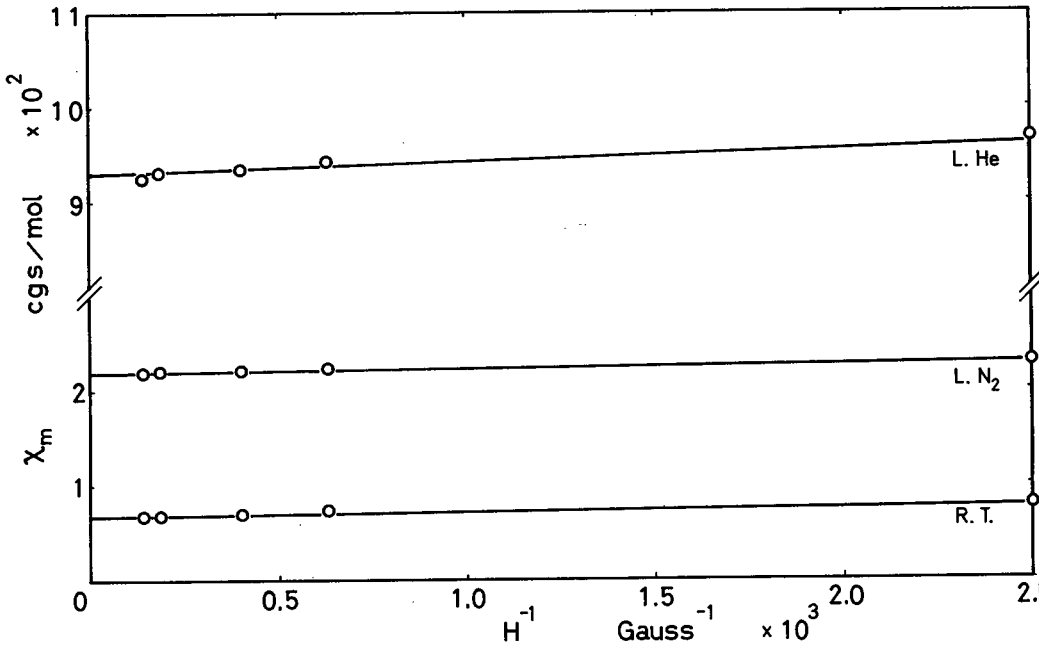

図４－５　　〔$U_2Cl_9 \cdot$ tpa〕Cl の磁化率の磁場依存性

：－99.3）また，〔U_2Cl_9・tpa〕Cl については，70～300Kで μ_{eff} = 2.83 B. M.（ワイス定数：－12.5）となる。UCl_5・tpp の低温部における μ_{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 μ_{eff} = 2.79 B. M. および〔U_2Cl_9・tpa〕Cl の μ_{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，μ_{eff} ≈ 1.8 B. M. よりも，むしろU(IV)化合物の実測値，μ_{eff} = 2.7～3.0 B. M.[65] 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 $\chi_m - H^{-1}$ グラフの磁場依存性のない直線性から明白である。

UCl_5・tpp と〔U_2Cl_9・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_5 および，第3章の UCl_5・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_5・tpp について1.997（R. T.），2.060（L. N_2）および〔U_2Cl_9・tpa〕Cl について1.995（R. T.），2.042（L. N_2）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_5・tpp と〔U_2Cl_9・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 $5f^1$ 電子配置の系を仮定することによって説明可能な UCl_5 や UCl_5・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_5・tpp および〔U_2Cl_9・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[26] 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。

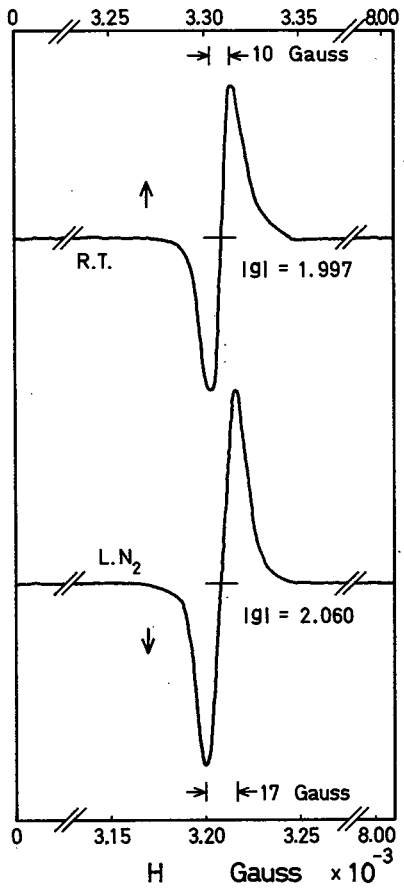

図４－６　UCl_5・tpp のESRシグナル

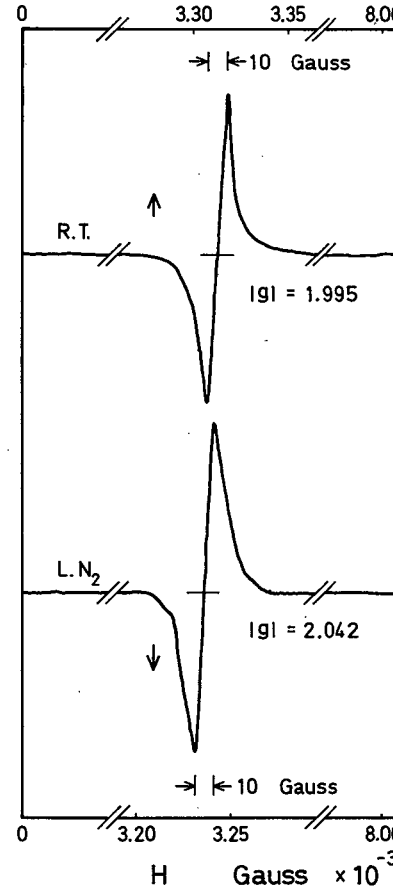

図４－７　〔U_2Cl_9・tpa〕Cl のESRシグナル

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 ら[78] や Parrot ら[79] 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_5・tpp および〔U_2Cl_9・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。

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

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

N：アボガドロ数，β：ボーア磁子，k：ボルツマン定数，

T：絶対温度

尚，〔U_2Cl_9・tpa〕Cl の構造に関する報告はないが，Selbin ら[26] によれば，図4－8に示す様に，UCl_5 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_2Cl_9・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 UCl_5 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[26] のモデルでは，UCl_5・tpp およ

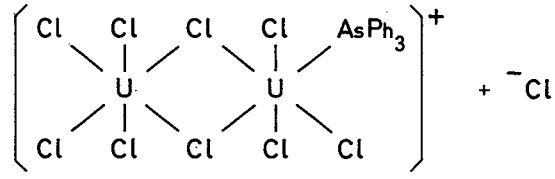

図4－8　〔U_2Cl_9・tpa〕Cl の構造

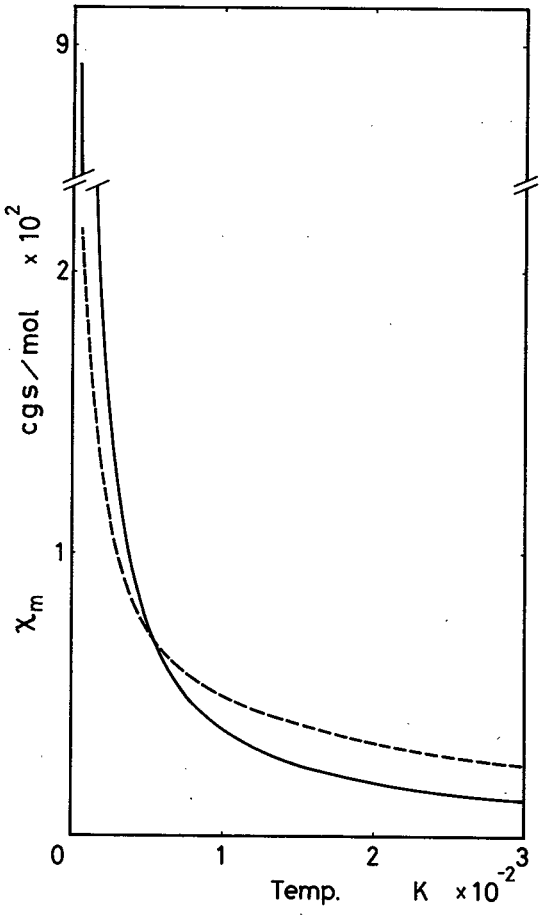

図4－9　UCl_5・tpp の磁化率と spin－only の計算値の比較

び〔U_2Cl_9・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[26]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(IV)錯体では一般に観測されないので，Selbinら[26]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。

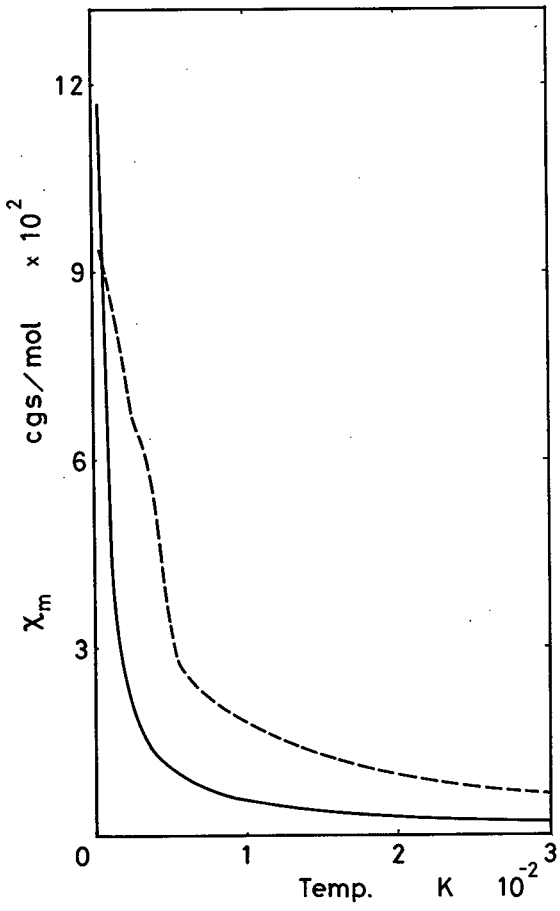

図4－10　〔U_2Cl_9・tpa〕Clの磁化率と（Spin－Only計算値）＋（UCl_5の磁化率）の比較

次に，磁化率について考察する。$5f^2$電子配置の基底項 $^3H_4$ に O_h 対称結晶場が作用すると，基底準位はΓ_1（singlet）状態に，また第1励起準位はΓ_4（triplet）状態になる。基底準位（Γ_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（Γ_4）と作用する。この時，励起項から生じたΓ_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，UCl_6^{2-}型のU(IV)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[80]と呼ばれるものであるが，本章で取扱

う UCl_5・tpp および〔U_2Cl_9・tpa〕Cl に関しては，O_h 対称よりも C_{4v} 対称結晶場が期待されるので，Lane ら[81] の報告に従い，Hutchison - Candela モデルに C_{4v} 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_{4v} 歪が加わると，上記の Γ_1 は変化しないが，Γ_4 は高エネルギーの Γ_2（singlet）と低エネルギーの Γ_5（doublet）に分裂し，歪の増大に伴って，Γ_5 は基底準位の Γ_1 に近づく。この場合にも基底準位（Γ_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（Γ_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 Γ_1 ー Γ_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

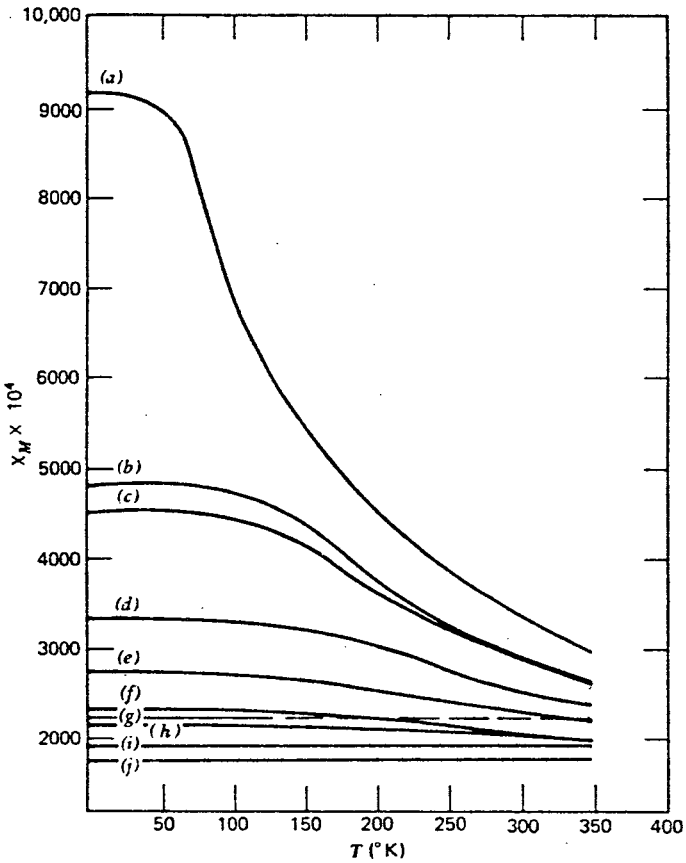

図4－11　U(Ⅳ) 錯体（6配位）の磁化率[81]
(a)〔$UBr_4(Et_3AsO)_2$〕, (b)$UBr_4(Ph_3AsO)_2$〕, (c)〔$UCl_4(Et_3AsO)_2$〕,
(d)〔$UBr_4(Et_3PO)_2$〕, (e)〔$UCl_4(Ph_3AsO)_2$〕, (f)〔$UBr_4(Ph_3PO)_2$〕,
(g)〔UBr_6〕$^{2-}$, (h)〔$UCl_4(Et_3PO)_2$〕, (i)〔UCl_6〕$^{2-}$, (j)〔$UCl_4(Ph_3PO)_2$〕.

温（Γ_1 － Γ_5 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_5 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(IV)錯体の磁化率温度曲線[81]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_h 対称結晶場中にある $5f^2$ 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_h 対称結晶場を持つU(IV)イオンと O_h 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(IV)イオンによる比較的大きい値を示し，一方，低温部ではU(IV)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(IV)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_2Cl_9・tpa〕Cl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，25K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_5・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_5やUCl_5・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。

第5節　結　　論

本章では，第3章で述べたUCl_5・tcacを出発物質として，UCl_5附加化合物，UCl_5・tppおよび〔U_2Cl_9・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_5およびUCl_5・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UCl_5・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UCl_5・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_5やUCl_5・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_5・tppおよび〔U_2Cl_9・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UCl_5・tppおよび〔U_2Cl_9・tpa〕Clにおいて，配位子と結合したウランは，純粋な$5f^1$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[26]らの提唱したモデル，即ち，U(VI)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ら[26]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。

第 5 章　MUO_3 (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[82] や藤野[83] 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_2 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_3 : M＝Li, Na, K, Rb）を取り上げた。

MUO_3を得る目的には，〔1〕ウラン(VI)化合物（M_2UO_4）とUO_2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[18]，〔2〕M_2UO_4 を水素気流中で加熱して還元する方法，〔3〕M_2UO_4 を不活性ガス気流中で高温に加熱する方法[84] 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，$NaUO_3$の合成に関しては，二酸化ウラン（UO_2）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[84]。

$$2UO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaUO_3 + CO\uparrow \quad \cdots\cdots (5-1)$$

そこで本研究においては，この方法（UO_2 と M_2CO_3 との反応）による MUO_3 (M : Li, Na, K, Rb）の合成を試みた。

既に，$LiUO_3$，$NaUO_3$，KUO_3 および $RbUO_3$ の電子スペクトル測定が

4000 ～ 40000cm^{-1} の範囲で行われ，結晶場が f → 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[85]。また，KUO_3 と $RbUO_3$ に関しては，正八面体対称結晶場モデルを考え，$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$，$\Gamma_7'$，$\Gamma_8'$，$\Gamma_6$ 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[85]。

一方，$LiUO_3$,，$NaUO_3$，KUO_3 および $RbUO_3$ の磁化率測定は，Kemmler－Sack ら[21] 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[22] によって液体ヘリウム温度迄測定され，$LiUO_3$ の低温磁化率が，19 K で磁気転移のピークを示し，また，$NaUO_3$ については 35 K で同様の磁気転移[22] と共に，これに対応する λ 型の比熱異常が観測されている[86]。しかし，KUO_3 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[22]，また，$RbUO_3$ 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_3（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_3 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_3 の合成と分析結果

5－2－1．試　　薬

二酸化ウラン（UO_2）：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_3O_8 → UO_2 の過程で製造されたもの。

炭酸リチウム（Li_2CO_3）：半井化学薬品 K. K. 製（試薬特級，99.0％）

炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）：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_2CO_3）：半井化学薬品 K. K. 製（試薬特級，99.5％，250～300℃

表5－1

	結晶学的性質	合成法
$LiUO_3$	菱面体晶系（$LiNbO_3$型）[87] a = 5.901Å, α = 54°36′, z = 2, d(calc.)=7.67, d(obs.)=7.46g/cm³ [88] a=4.039kX, α=85.05° [89]は試料に問題がある。	Li_2UO_4＋UO_2混合粉末を真空封管中650～750℃に加熱[18]
$NaUO_3$	斜方晶系（$GdFeO_3$型） a=5.775, b=5.905, c=8.25Å, z=4, d(calc.)=7.30, d(obs.)=7.33g/cm³ [88,20]。 P_{bnm} a=5.776, b=5.910, c=8.283Å[84] U−$2O_I$=2.09, U−$4O_{II}$=2.09Åでウラニル構造は存在せず[84]。 P_{nma}の報告あり[90]。	Na_2UO_4＋UO_2混合粉末を真空封管中650～700℃に加熱[18]。 $Na_2U_2O_7$を水素還元[91]（但し，純粋なものは得難い。） Na_2CO_3＋$2UO_2$混合粉末をAr気流中で～1000℃に加熱[84]。
KUO_3	立方晶系（$CaTiO_3$型） a=4.290Å, z=1, d(calc.)=6.84, d(obs.)=6.85g/cm³ [88] a=4.291kX[91] d(calc.)=6.84, d(obs.)=6.85g/cm³ [20]	K_2UO_4＋UO_2混合粉末を真空封管中600～700℃に加熱[20]。
$RbUO_3$	立方晶系（$CaTiO_3$型） a=4.323Å, z=1, d(calc.)=7.63, d(obs.)=7.58g/cm³ [88]	Rb_2UO_4＋UO_2混合粉末を真空封管中400～500℃に加熱[20]

物理化学的諸性質
黒紫色[18]。希塩酸，希硫酸には不溶，希硝酸に可溶[18]。 電子スペクトルは$NaUO_3$のそれと類似[85]。 磁化率（$\geq 80K$）は，$\chi = \frac{C}{T} + A$において，C=0.050，A=320×10^{-6}を示す[38,21]。 低温（19K）で磁化率異常を示す[22]。
赤褐色[20]。希硝酸に易溶[20] 電子スペクトルはKUO_3又は$RbUO_3$のそれと類似[85]。 $\Delta H_f^\circ(298K) = -357$[92]，$\Delta H_f^\circ(1000K) = -344.2\,kcal/mol$[93]。 31Kでλ型の比熱異常を示す[86]。 磁化率（$\geq 80K$）は，$\chi = \frac{C}{T} + A$において，C=0.058，A=380×10^{-6}を示す[38,21]。 低温（35K）で磁化率異常を示す[22]。
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^{-6}を示す[21]。 低温（$\gtrsim$Liq.He）で，$LiUO_3$や$NaUO_3$の様な磁化率異常を示さない[22]。
淡褐色[20]，Rb_xUO_3（$0.8 \leq x \leq 1$）の不定比性がある[94]。 電子スペクトルはO_h結晶場で説明可能[85]。 磁化率（90～453K）は，$\chi = \frac{C}{T} + A$において，C=0.05，A=450×10^{-6}を示す[21]。

で乾燥）

炭酸ルビジウム（Rb_2CO_3）：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

$NaUO_3$の合成は先に記した様に，Bartrumら[84]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_2と予め加熱真空乾燥したNa_2CO_3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－No.2，12×9×60㎜）に入れ，これを石英ガラス製反応管に挿入し，反応系内を真空（～10^{-3} 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

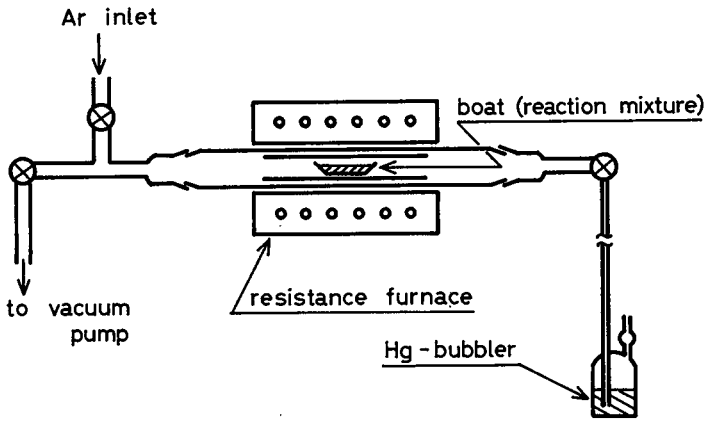

図5－1　　MUO_3の合成装置

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，$LiUO_3$，KUO_3および$RbUO_3$の合成についても，上述の$NaUO_3$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_3を得る方法（5－2式参照）を試みた。

$$2UO_2 + M_2CO_3 \rightarrow 2MUO_3 + CO\uparrow \quad \cdots\cdots (5-2)$$

反応条件を求めるため，混合粉末の加熱温度は400℃より900～1000℃迄徐々に昇温し，その間適当な温度間隔で反応を中断して混合粉末の一部を取り出し，X線回折によって反応の経過を確かめた。その結果，500℃以下では何れも殆ど反応は観測されず，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_3と$RbUO_3$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_2が発生しないことからM_2CO_3の残存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[95]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_3以外のアルカリ・ウラン混合酸化物，

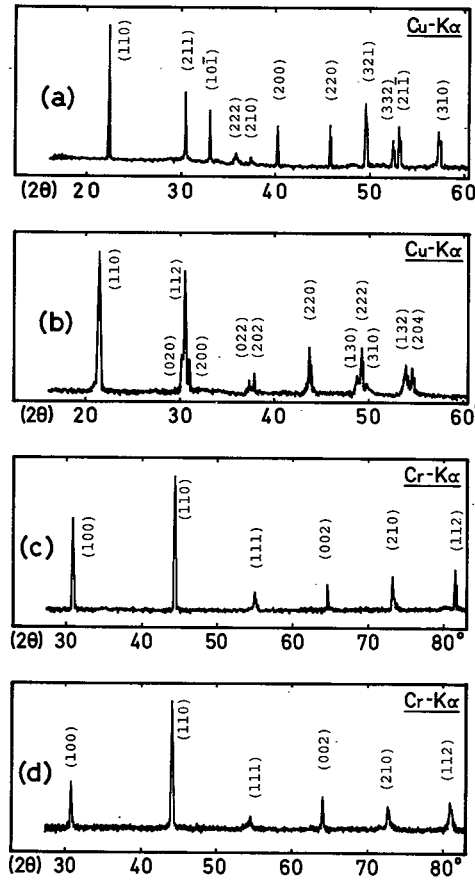

図5－2　MUO_3のX線回折図
(a) $LiUO_3$，(b) $NaUO_3$，(c) KUO_3，
(d) $RbUO_3$.

例えばM_3UO_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，$LiUO_3$，KUO_3および$RbUO_3$についても，$NaUO_3$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[96]。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。

表５－２　MUO_3の合成に関する実験結果

化合物	合成条件	U分析値(%)	色	格子定数
$LiUO_3$	550～800℃ 180 hr 真空又はAr気流中	計算値：81.25 実験値：80.93	褐紫色	a = 5.94 Å, α = 54°35′ *a = 5.901 Å, α = 54°36′
$NaUO_3$	1000℃ 16 hr Ar気流中	計算値：77.03 実験値：76.58	赤褐色	a = 5.75 Å, b = 5.86, c = 8.18 *a = 5.775 Å, b = 5.905, c = 8.250
KUO_3	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 Å
$RbUO_3$	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 Å

＊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_3の粉末結晶を石英ガラス管（内径約４，長さ約26，肉厚約0.5㎜）に詰めたものを試料として，約２Ｋ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[52]より引用し，他のものについてはパスカルの定数[53]を用いた。その結果は，

$$\chi_{dia}(LiUO_3) = -48.0 \times 10^{-6} \quad cgs/mol$$

$$\chi_{dia}(NaUO_3) = -53.8 \times 10^{-6} \quad cgs/mol$$

$$\chi_{dia}(KUO_3) = -61.9 \times 10^{-6} \quad cgs/mol$$

$$\chi_{dia}(RbUO_3) = -69.5 \times 10^{-6} \quad cgs/mol$$

５－３－２．実験結果

MUO_3（M：Li，Na，K，Rb）の磁化率測定結果は，χ_m－T曲線およびχ_m^{-1}－T曲線として，図５－３と図５－４に示した。$LiUO_3$と$NaUO_3$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[22]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[22]の場合にそれぞれ19Ｋ或は35Ｋ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

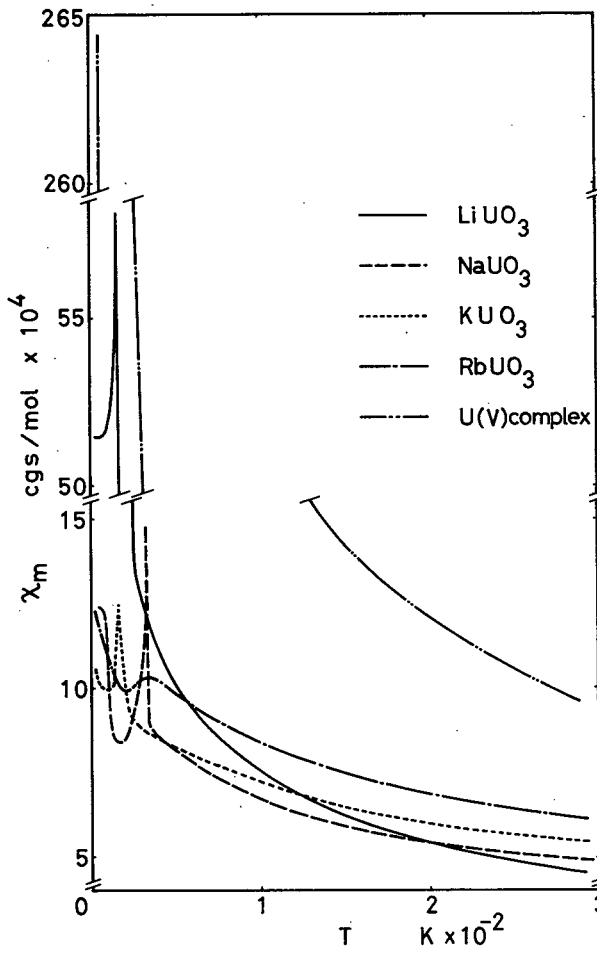

図５－３　MUO_3の磁化率（χ_m－T）

値を示して一旦下降し，極少値を示した後，$LiUO_3$ では磁化率は殆ど変化しないが，$NaUO_3$ 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_3 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16Kで，$LiUO_3$ や $NaUO_3$ と同様，磁化率曲線のピークが観測された。更に，$RbUO_3$ においても，比較的ブロードではあるが，32～33K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，χ_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160～300Kの温度範囲における有効磁気モーメントを χ_m^{-1}－T曲線の傾きから求めると，すべての試料に対して，μ_{eff}＝1.4～2.0 B. M. となり，$LiUO_3$ <$NaUO_3$ <KUO_3 <$RbUO_3$ の順に大きい値となる（表5－3参照）。また，χ_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，2.6～4.3 × 10^{-4} cgs/mol となり，μ_{eff} の場合と同様の順序で大きくなる（表5－3参照）。

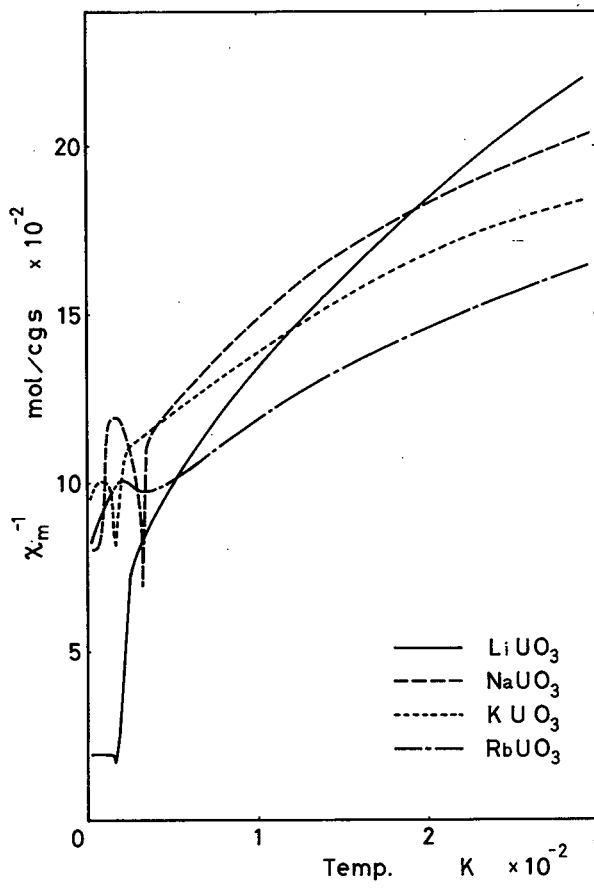

図5－4　MUO_3 の磁化率（χ_m^{-1}－T）

図5－6，5－7，5－8および図5－9は，それぞれ $LiUO_3$，$NaUO_3$，KUO_3 および $RbUO_3$ の磁化率の磁場依存性を示したもので，○印は本実験結果を，また

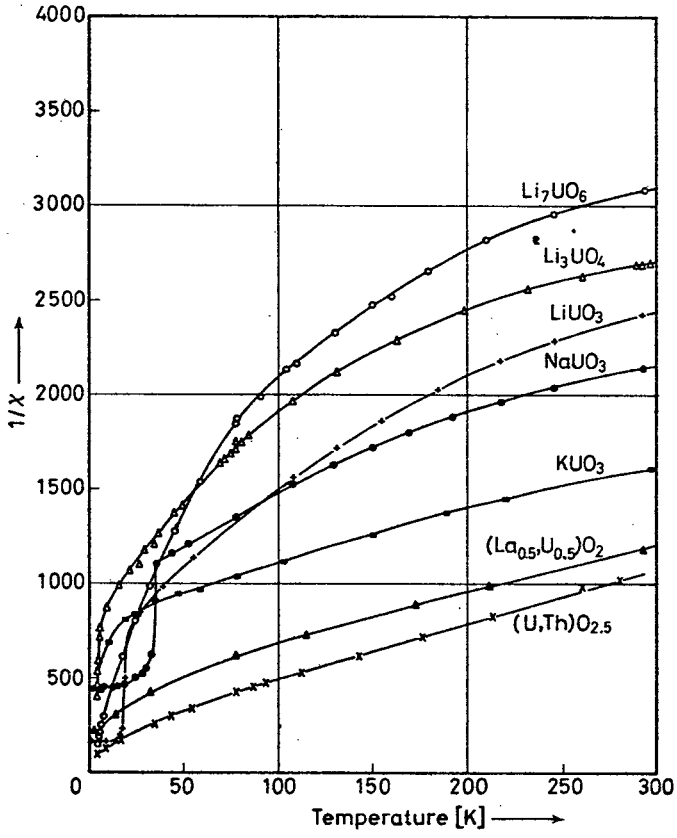

図５－５　Henrich[22]によるアルカリ・ウラン（V）混合酸化物の磁化率（χ_m^{-1}－T）

●印はHenrich[22]の測定値を表わしている。図５－６および図５－７から明らかな様に，$LiUO_3$および$NaUO_3$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[22]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$LiUO_3$および$NaUO_3$の低温部における磁化率曲線がHenrich[22]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_3（図５－８）および$RbUO_3$（図５－９）については，液体ヘリウム温度，液体窒素温度お

表5－3　MUO_3（M：Li, Na, K, Rb）の磁化率・ESR測定結果

		$LiUO_3$	$NaUO_3$	KUO_3	$RbUO_3$
μ_{eff}〔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^{-4}	3.0×10^{-4}	4.3×10^{-4}	4.2×10^{-4}
T max〔K〕		16.2	32	16	32～33
$\lvert g \rvert$値	R. T.	2.49	3.49	2.42	2.43
	L. N_2	2.57	4.0	2.61	2.48
ESRシグナルの綿幅〔Gauss〕	R. T.	1314	1296	1581	1649
	L. N_2	1646	1726	1604	1654

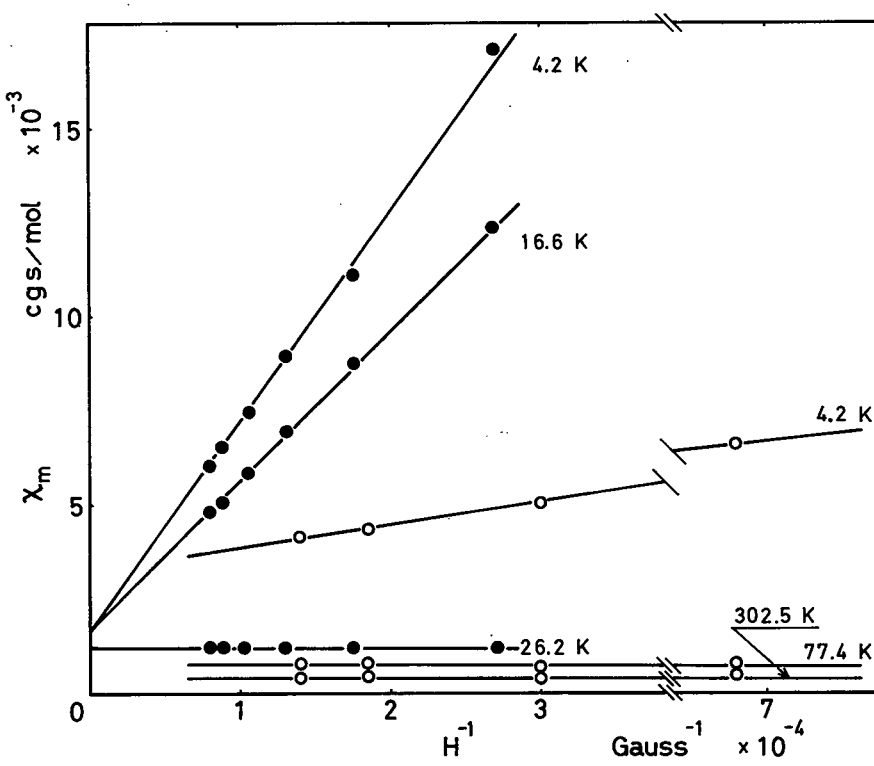

図5－6　$LiUO_3$の磁化率の磁場依存性
●印はHenrichの値[22)]

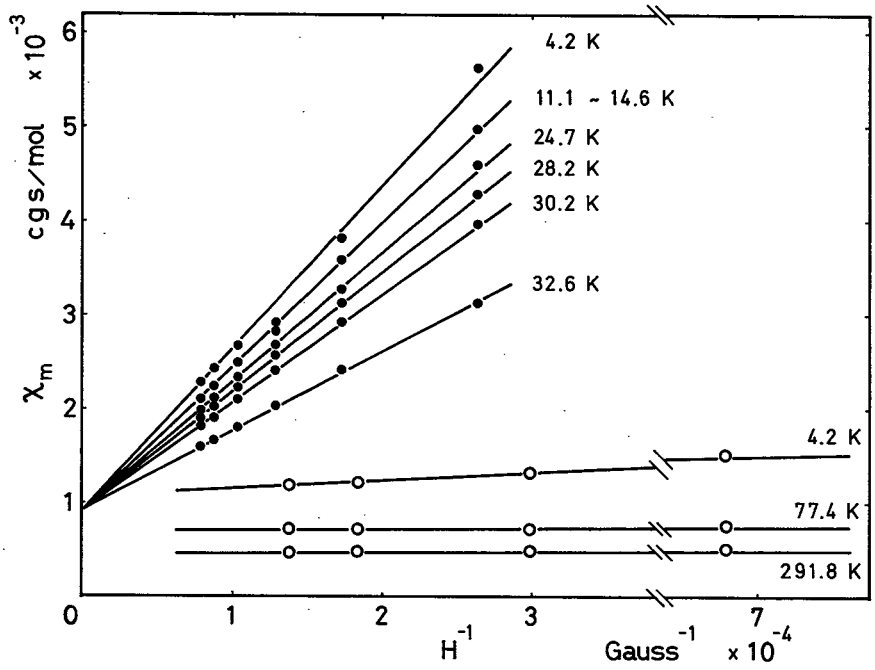

図５－７　　$NaUO_3$ の磁化率の磁場依存性
●印は Henrich の値[22)]

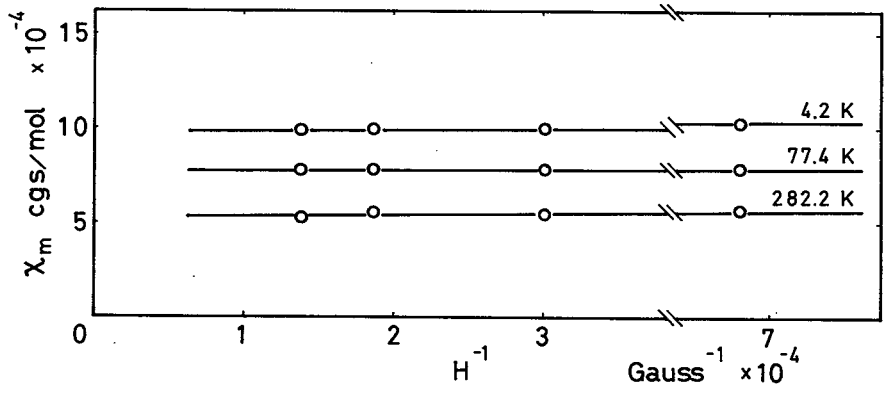

図５－８　　KUO_3 の磁化率の磁場依存性

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

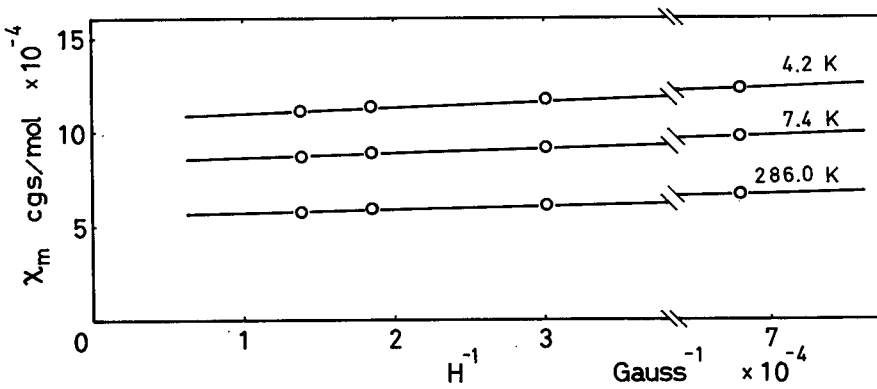

図５－９　　$RbUO_3$の磁化率の磁場依存性

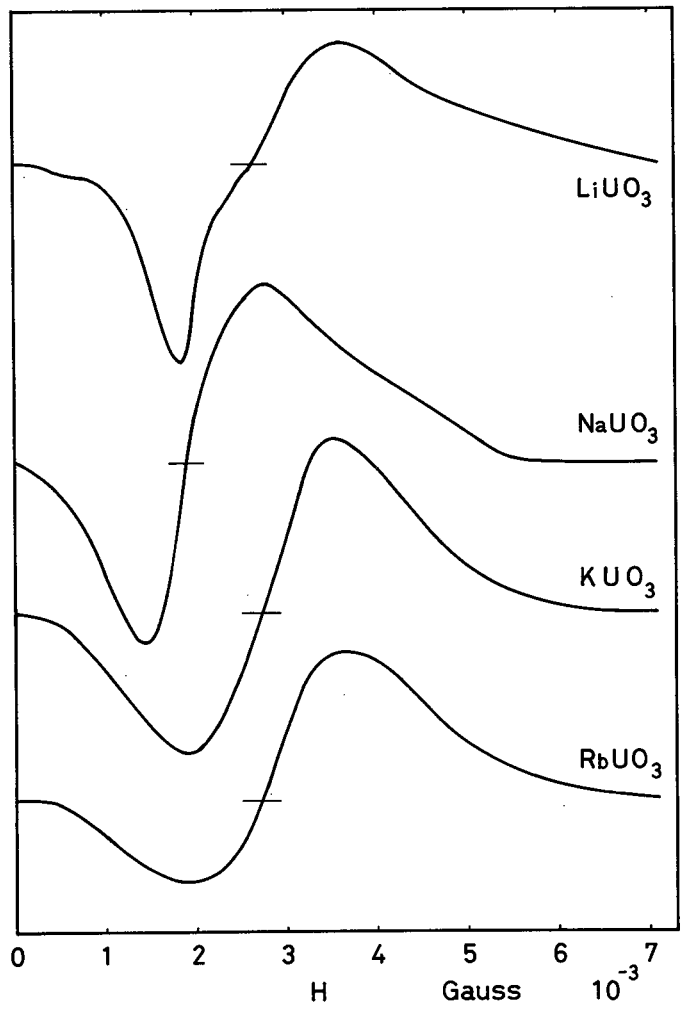

図５－１０　　MUO_3の ESR シグナル（室温）

かな様にESRシグナルはすべて単一シグナルで，$LiUO_3$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g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（g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_3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_3（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[85]は，MUO_3の電子スペクトル測定を行い，$5f^1$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(VI)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_3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$5f^1$と考えられる。

MUO_3の結晶構造については，表5－1に記した様に，$LiUO_3$は$LiNbO_3$型菱面

体晶系[87]，$NaUO_3$ は $GdFeO_3$ 型斜方晶系[20,88]，また KUO_3 と $RbUO_3$ は $CaTiO_3$ 型立方晶系[88]であることが知られている。この様に，MUO_3 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_3 と $RbUO_3$ 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 O_h 結晶場を形成する。また，$NaUO_3$ においても，ほゞ O_h 対称の結晶場と考えられる。一方，$LiNbO_3$ の中性子回折結果から[97]，$LiUO_3$ は図5－12に示す構造を持つと推定され，従って，$LiUO_3$ における結晶場は，O_h 対称が3回々転軸方向に歪むことによって形成される C_{3v} 対称と考えられる。しかし，$LiUO_3$ の電子スペクトルのパターンおよび吸収位置が，$NaUO_3$ や KUO_3，$RbUO_3$ と酷似していることから，その結晶場における C_{3v} 歪は相当小さく，実際には，幾らかの C_{3v} 歪を持つ O_h 対称であると考えられる。

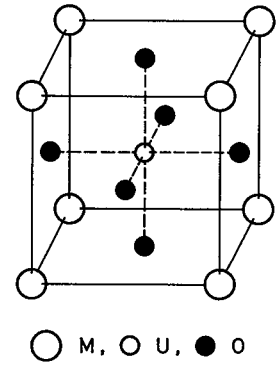

図5－11　ペロブスカイト構造（MUO_3）

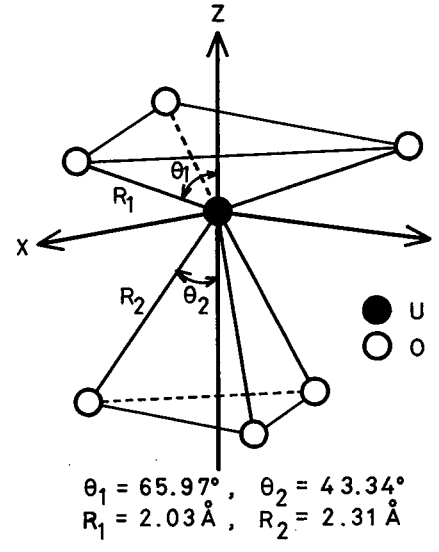

図5－12　$LiUO_3$ の結晶場

MUO_3 のESR測定においては，上述の様に O_h 対称結晶場を持つ KUO_3 と $RbUO_3$ および，ほゞ O_h 対称の結晶場を持つ $NaUO_3$ に関して，線幅が広く異方性のない単一シ

グナルが観測されたが，これは2－4－1．で述べた，O_h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，$LiUO_3$では，シグナルの位置はKUO_3や$RbUO_3$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，$LiUO_3$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_{3v}歪を持つO_h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，$LiUO_3$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f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_{3v}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。

$$\boldsymbol{H}_{O_h} = \boldsymbol{A}_4 \{ \boldsymbol{O}_2^0 + \frac{40}{\sqrt{2}} \boldsymbol{O}_4^3 \} + \boldsymbol{A}_6 \{ \boldsymbol{O}_6^0 - \frac{35\sqrt{2}}{4} \boldsymbol{O}_6^3 + \frac{77}{8} \boldsymbol{O}_6^6 \} \cdots\cdots\cdots\cdots (5-3)$$

但し，$\boldsymbol{A}_4 = -\frac{7}{24} \cdot \beta \cdot \frac{ze^2 <r^4>}{R^7}$ ，$\boldsymbol{A}_6 = \frac{1}{12} \cdot \gamma \cdot \frac{ze^2 <r^6>}{R^7}$

一方，$LiUO_3$のC_{3v}結晶場（図5－12参照）のハミルトニアンは5－4式となる。

$$\boldsymbol{H}_{C_{3v}} = <r^2> \cdot \alpha \cdot \boldsymbol{A}_2^0 \cdot \boldsymbol{O}_2^0 + <r^4> \cdot \beta \{ \boldsymbol{A}_4^0 \boldsymbol{O}_4^0 + \boldsymbol{A}_4^3 \boldsymbol{O}_4^3 \}$$
$$+ <r^6> \cdot \gamma \{ \boldsymbol{A}_6^0 \boldsymbol{O}_6^0 + \boldsymbol{A}_6^3 \boldsymbol{O}_6^3 + \boldsymbol{A}_6^6 \boldsymbol{O}_6^6 \} \cdots\cdots\cdots\cdots (5-4)$$

但し，$\boldsymbol{A}_2^0 = \frac{3}{4} ze^2 \sum_{i=1}^{2} \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{R_i^5}$

$$\boldsymbol{A}_4^0 = \frac{3}{64} ze^2 \sum_{i=1}^{2} \frac{35\cos^4\theta_i - 30\cos^2\theta_i + 3}{R_i^5}$$

$$\boldsymbol{A}_4^3 = -\frac{3 \cdot 35}{8} ze^2 \sum_{i=1}^{2} \frac{\sin^3\theta_i \cdot \cos\theta_i}{R_i^5}$$

$$\boldsymbol{A}_6^0 = \frac{3}{16^2} ze^2 \sum_{i=1}^{2} \frac{231\cos^6\theta_i - 315\cos^4\theta_i + 105\cos^2\theta_i - 5}{R_i^7}$$

$$\boldsymbol{A}_6^3 = -\frac{2 \cdot 3^2 \cdot 5 \cdot 7}{16^2} ze^2 \sum_{i=1}^{2} \frac{\sin^3\theta_i \cdot (11\cos^3\theta_i - 3\cos\theta_i)}{R_i^7}$$

$$\boldsymbol{A}_6^6 = \frac{3^2 \cdot 7 \cdot 22}{32^2} ze^2 \sum_{i=1}^{2} \frac{\sin^6\theta_i}{R_i^7}$$

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

尚，ε と τ 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，$LiUO_3$ の電子スペクトル結果が，非常に O_h 対称に近い結晶場の存在を示唆していること[85]を考慮して，今 $\varepsilon/\theta \ll 1$，$\tau/R \ll 1$ とすれば，5－4式は5－5式で近似される。

$$\begin{aligned} \boldsymbol{H}_{C_{3v}} &= \boldsymbol{H}_{O_h} + \boldsymbol{H}_{add} \\ &= \boldsymbol{H}_{O_h} + \lambda\,[\boldsymbol{A}_2 \boldsymbol{O}_2^0 + \boldsymbol{A}_4 \{ \boldsymbol{O}_4^0 - 7\sqrt{2}\,\boldsymbol{O}_4^3 \} \\ &\quad + \boldsymbol{A}_6 \{ \boldsymbol{O}_6^0 + \frac{5\cdot 7}{\sqrt{2}} \boldsymbol{O}_6^3 + \frac{11}{2} \boldsymbol{O}_6^6 \}] \end{aligned} \quad \cdots\cdots (5-5)$$

但し，$\boldsymbol{A}_2 = -9\sqrt{2}\cdot\alpha\cdot\dfrac{ze^2 \langle r^2 \rangle}{R^3}$，$\boldsymbol{A}_4 = \dfrac{5^2\sqrt{2}}{12}\cdot\beta\cdot\dfrac{ze^2\langle r^4\rangle}{R^5}$，

$\boldsymbol{A}_6 = \dfrac{7^2}{8\sqrt{2}}\cdot\gamma\cdot\dfrac{ze^2\langle r^6\rangle}{R^7}$，$\lambda = \dfrac{\varepsilon\cdot\tau}{R}$

従って，$LiUO_3$ の結晶場ハミルトニアンは，O_h 対称に関する項（$\boldsymbol{H}_{O_h}$）と比較的小さい C_{3v} 歪に関する項（$\boldsymbol{H}_{add}$）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（Γ_2，Γ_5，Γ_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。

$$\Gamma_6 : \quad \left| \Delta + \Theta + 3/2\cdot\zeta \right| \quad \cdots\cdots (5-6)$$

$$\Gamma_8 : \quad \begin{vmatrix} \Delta + \Theta - 3/4\cdot\zeta & 3\sqrt{5}/4\cdot\zeta \\ 3\sqrt{5}/4\cdot\zeta & \Delta + 1/4\cdot\zeta \end{vmatrix} \quad \cdots\cdots (5-7)$$

$$\Gamma_7 : \quad \begin{vmatrix} \Delta - 1/2\cdot\zeta & \sqrt{3}\cdot\zeta \\ \sqrt{3}\cdot\zeta & 0 \end{vmatrix} \quad \cdots\cdots (5-8)$$

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

(a)	(b)
Γ_4 : $\frac{1}{7}(4\Theta+\Delta)$ $\lvert\delta_1\rangle = 1/6\,(4Y_3^0-\sqrt{10}\,Y_3^{+3}+\sqrt{10}\,Y_3^{-3})$ $\lvert\delta_2\rangle = 1/\sqrt{6}\,(-Y_3^{-1}+\sqrt{5}\,Y_3^{+2})$ $\lvert\delta_3\rangle = 1/\sqrt{6}\,(\ Y_3^{+1}+\sqrt{5}\,Y_3^{-2})$	Γ_6 : $\Delta+\Theta+\frac{3}{2}\zeta$ $\lvert A\rangle = 1/\sqrt{3}\,(\lvert\bar{\delta}_1\rangle-\sqrt{2}\lvert\delta_2\rangle)$ $\lvert\bar{A}\rangle = 1/\sqrt{3}\,(\lvert\delta_1\rangle+\sqrt{2}\lvert\bar{\delta}_3\rangle)$ Γ_8 : $\Delta+\Theta-\frac{3}{4}\zeta$ $\lvert B'\rangle = \lvert\bar{\delta}_2\rangle$ $\lvert\bar{B}'\rangle = \lvert\delta_3\rangle$ $\lvert C'\rangle = 1/\sqrt{3}\,(\sqrt{2}\lvert\bar{\delta}_1\rangle+\lvert\delta_2\rangle)$ $\lvert\bar{C}'\rangle = 1/\sqrt{3}\,(\sqrt{2}\lvert\delta_1\rangle-\lvert\bar{\delta}_3\rangle)$
Γ_5 : $-\frac{1}{7}(3\Theta-\Delta)$ $\lvert\varepsilon_1\rangle = -1/\sqrt{2}\,(Y_3^{+3}+Y_3^{-3})$ $\lvert\varepsilon_2\rangle = 1/\sqrt{6}\,(\sqrt{5}\,Y_3^{-1}+Y_3^{+2})$ $\lvert\varepsilon_3\rangle = 1/\sqrt{6}\,(\sqrt{5}\,Y_3^{+1}-Y_3^{-2})$	Γ_8 : $\Delta+\frac{1}{4}\zeta$ $\lvert B\rangle = 1/3\,(2\sqrt{2}\lvert\varepsilon_3\rangle+\lvert\bar{\varepsilon}_2\rangle)$ $\lvert\bar{B}\rangle = 1/3\,(\lvert\varepsilon_3\rangle-2\sqrt{2}\lvert\bar{\varepsilon}_2\rangle)$ $\lvert C\rangle = 1/\sqrt{3}\,(\lvert\varepsilon_2\rangle-\sqrt{2}\lvert\bar{\varepsilon}_1\rangle)$ $\lvert\bar{C}\rangle = 1/\sqrt{3}\,(\lvert\bar{\varepsilon}_3\rangle+\sqrt{2}\lvert\varepsilon_1\rangle)$ Γ_7 : $\Delta-\frac{1}{2}\zeta$ $\lvert D'\rangle = 1/\sqrt{3}\,(\sqrt{2}\lvert\varepsilon_2\rangle+\lvert\bar{\varepsilon}_1\rangle)$ $\lvert\bar{D}'\rangle = 1/\sqrt{3}\,(\sqrt{2}\lvert\bar{\varepsilon}_3\rangle-\lvert\varepsilon_1\rangle)$
Γ_2 : $-\frac{3}{7}(\Theta+2\Delta)$ $\lvert\beta\rangle = 1/3\,(\sqrt{5}\,Y_3^0+\sqrt{2}\,Y_3^{+3}-\sqrt{2}\,Y_3^{-3})$	Γ_7 : 0 $\lvert D\rangle = \lvert\bar{\beta}\rangle$ $\lvert\bar{D}\rangle = \lvert\beta\rangle$

(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 $\lvert\delta\rangle$，$\lvert\varepsilon\rangle$，$\lvert\beta\rangle$ に $m_s=-1/2$ のスピン関係を組合せた場合をそれぞれ $\lvert\bar{\delta}\rangle$，$\lvert\bar{\varepsilon}\rangle$，$\lvert\bar{\beta}\rangle$ で示した。

又，$\Delta=\frac{7}{33}\left\{5\cdot\frac{e^2\langle r^4\rangle}{R^5}-\frac{45}{13}\frac{e^2\langle r^6\rangle}{R^7}\right\}$

$\Theta=\frac{7}{33}\left\{4\cdot\frac{e^2\langle r^4\rangle}{R^5}+\frac{30}{13}\frac{e^2\langle r^6\rangle}{R^7}\right\}$　　である。

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

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。g 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。

$$g_{//} = g_{\perp} = 2\{\cos^2\phi - 4/\sqrt{3}\cdot\sin\phi\cdot\cos\phi\} \equiv g_0 \quad \cdots\cdots (5-9)$$

当然，５－９式は２－13式と等価である。

次に，以上述べた O_h 結晶場に対する考察に，摂動として５－５式の C_{3v} 歪に関する項（$\boldsymbol{H}_{add}$）を導入する。ここでは，考慮すべき歪が微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。

$$|\pm\rangle = |\Gamma_{7\pm}\rangle + C_1|\Gamma_{8\pm}\rangle + C_2|\Gamma'_{8\pm}\rangle \quad \cdots\cdots (5-10)$$

但し，
$$|\Gamma_{7+}\rangle = \sin\phi|D'\rangle - \cos\phi|D\rangle$$
$$|\Gamma_{7-}\rangle = \sin\phi|\bar{D}'\rangle - \cos\phi|\bar{D}\rangle$$
$$|\Gamma_{8+}\rangle = \sin\psi|C'\rangle - \cos\psi|C\rangle$$
$$|\Gamma_{8-}\rangle = \sin\psi|\bar{C}'\rangle - \cos\psi|\bar{C}\rangle$$
$$|\Gamma'_{8+}\rangle = \cos\psi|C'\rangle + \sin\psi|C\rangle$$
$$|\Gamma'_{8-}\rangle = \cos\psi|\bar{C}'\rangle + \sin\psi|\bar{C}\rangle$$

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

$$C_1 = \frac{\langle\Gamma_{7\pm}|\boldsymbol{H}_{add}|\Gamma_{8\pm}\rangle}{W_8}, \quad C_2 = \frac{\langle\Gamma_{7\pm}|\boldsymbol{H}_{add}|\Gamma'_{8\pm}\rangle}{W'_8}$$

$$W_8 = \Theta + \{\sqrt{3}\cot\phi - 3\sqrt{5}/4\cot\psi - 1/4\}\zeta$$

$$W'_8 = \{\sqrt{3}\cot\phi + 3\sqrt{5}/4\cot\psi + 3/4\}\zeta$$

尚，C_1，$C_2 \ll 1$ であるから，C_1 と 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。

$$g_{//} = 2 < \pm \,|\, \vec{l}_z + 2\vec{s}_z \,|\, \pm > = g_0 - 2\delta \quad \cdots\cdots (5-11)$$

$$g_{\perp} = < + \,|\, \vec{l}_+ + 2\vec{s}_+ \,|\, - > = g_0 + \delta \quad \cdots\cdots (5-12)$$

但し，$\delta = \lambda \left\{ \dfrac{f(\phi,\psi)}{W_8} + \dfrac{f'(\phi,\psi)}{W_8'} \right\}$

$$f(\phi,\psi) = a\{\sqrt{5/2}\sin\phi\cdot\sin\psi - 1/\sqrt{2}\sin\phi\cdot\cos\psi + 2\sqrt{2/3}\cos\phi\cdot\cos\psi\}$$

$$f'(\phi,\psi) = a'\{\sqrt{5/2}\sin\phi\cdot\sin\psi + 1/\sqrt{2}\sin\phi\cdot\cos\psi - 2\sqrt{2/3}\cos\phi\cdot\cos\psi\}$$

$$a = 4\{\sqrt{5/2}\,b\sin\phi\cdot\sin\psi + 15/\sqrt{2}\,c\sin\phi\cdot\cos\psi + 2\sqrt{30}\,d\cos\phi\cdot\sin\psi\}$$

$$a' = 4\{\sqrt{5/2}\,b\sin\phi\cdot\sin\psi - 15/\sqrt{2}\,c\sin\phi\cdot\cos\psi + 2\sqrt{30}\,d\cos\phi\cdot\sin\psi\}$$

$$b = b' - 72\,c' - 1260\,d'$$

$$c = b' + 12\,c' + 144\,d'$$

$$d = b' - 20/3\,c' + 200/3\,d'$$

$$b' = \frac{2\sqrt{2}}{5}\,\frac{ze^2<r^2>}{R^3}$$

$$c' = \frac{5}{\sqrt{2}\cdot 3^3\cdot 11}\,\frac{ze^2<r^4>}{R^5}$$

$$d' = -\frac{7^2}{2\sqrt{2}\cdot 3^3\cdot 11\cdot 13}\,\frac{ze^2<r^6>}{R^7}$$

そこで，$LiUO_3$ の g 値の異方性(δ)を図５－12に示した構造から概算すると $\delta \approx 88.5\cdot\lambda \approx 1.2$ 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_h 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 λ 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，δ の算出に際し，KUO_3 と $RbUO_3$ の電子スペクトルに関する Kemmler－Sack[85] の報告より，$\Delta = 3900\,cm^{-1}$，$\Theta = 4100\,cm^{-1}$，$\zeta = 1770\,cm^{-1}$，また $<r^2> = 1.86\ (a.u.)^2$ とした。

以上の考察によって，$LiUO_3$ の ESR シグナルに僅かの異方性があり，その吸収位置は KUO_3 および $RbUO_3$ 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

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 g 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_3 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_3 において，ウランの基底電子配置は $5f^1$ であり，またこのウラン・イオンの受ける結晶場は O_h 対称或はほゞ 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 Γ_7，第1励起準位は Γ_8 状態であり，またそのエネルギー差（W_8）は，Kemmler–Sack[85] の電子スペクトル測定により 4200 ～ 4400 cm^{-1} と考えられる。そこで，$W_8 \gg kT$ 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。

$$\chi = \frac{N\beta^2}{2kT}\Sigma|\langle\Gamma_7|\vec{l}+2\vec{s}|\Gamma_7\rangle|^2+N\beta^2\Sigma\frac{|\langle\Gamma_8|\vec{l}+2\vec{s}|\Gamma_7\rangle|^2}{W_8} \qquad \cdots\cdots(5-13)$$

但し，$\Sigma|\langle\Gamma_7|\vec{l}+2\vec{s}|\Gamma_7\rangle|^2 = 2|\cos^2\phi-4/\sqrt{3}\cdot\sin\phi\cdot\cos\phi|^2$

$$\tan 2\phi = \frac{2\sqrt{3}}{\Delta/\zeta-1/2}$$

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，Δ および θ とスピン軌道結合定数 ζ のうち，Δ 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[21,16] ことから，MUO_3 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，Δ 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，χ_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_3 の U－O距離が，表5－1に記した様に $NaUO_3 < KUO_3 < RbUO_3$ 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_3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_3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_3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_3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_3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[85]の値，$\zeta = 1770 cm^{-1}$，$\Delta = 3900 cm^{-1}$，$\Theta = 4100 cm^{-1}$を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，測定結果とほゞ一致する。

次に，低温部における異常な磁化率曲線に対する，ウラン－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g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。

$$H = 2\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \ \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \cdots\cdots (5-14)$$

この式は，いわゆるHeisenbergモデルのハミルトニアンであり，S_iおよびS_jはそれぞれi番目およびj番目の格子点にある原子の全スピンを意味し，またJ_{ij}はS_iとS_jの相互作用の定数を示し，交換積分に相当する。$\sum_{\langle ij \rangle}$は相互作用を持つすべてのスピン対に関する総和を意味する。しかし実際に，無限鎖モデルに対してこのハミルトニアンを用いる場合には，５－14式は全く一般的であるため，最も単純な１次元モデルについてさえ，厳密な解析的式は得られていない。そこで，相互作用

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。

$$\boldsymbol{H} = -2\sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{J}_{i,i+1} \{ S_i^z S_{i+1}^z + \gamma (S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y) \} \cdots\cdots (5-15)$$

但し，S_i^x，S_i^y，S_i^z はそれぞれ $\vec{S}_i$ の x，y，z 成分を意味し，γ は相互作用の異方性を表わす。$\gamma = 1$ の時，相互作用は全く等方的となり，Heisenberg モデルに相当し，また $\gamma = 0$ では，相互作用は完全な異方性を示し，いわゆる Ising モデルとなる。スピン量子数 $S = 1/2$ で構成される1次元格子の磁化率については，5－15式の仮定に基づく Heisenberg モデルの解は，$N = 2 \sim 11$ の還状構造に対する結果から外挿法によって求められており[98]，一方 Ising モデルでは，5－16式に示す解が得られている[99]。

$$\chi = \frac{N g^2 \beta^2}{4kT} \exp\left(\frac{\boldsymbol{J}}{kT}\right) \cdots\cdots (5-16)$$

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[100]。

$$\frac{N g^2 \beta^2}{\chi \boldsymbol{J}} = 3\theta + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n}{\theta^{n-1}} \cdots\cdots (5-17)$$

但し，$kT_{max}/\boldsymbol{J} = 1.12 \quad S(S+1) + 0.10$

$\theta = kT/\boldsymbol{J}\, S(S+1)$

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，g は Lande g 因子，T_{max} 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_3 における磁気的秩序状態を考慮する場合，MUO_3 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[101]の可能性が考えられる。また，MUO_3 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[86]らによる$NaUO_3$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λ型比熱曲線が見出されたことからも，MUO_3における反強磁性転移が考えられ，T_{max}（磁化率がピークを示す温度）はその転移温度（ネール点：T_N）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_3の磁化率曲線の傾向をほゞ説明し得ると結論される[102]。しかし，T_{max}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_2MnO_4において観測されており[100]，長距離秩序状態の出

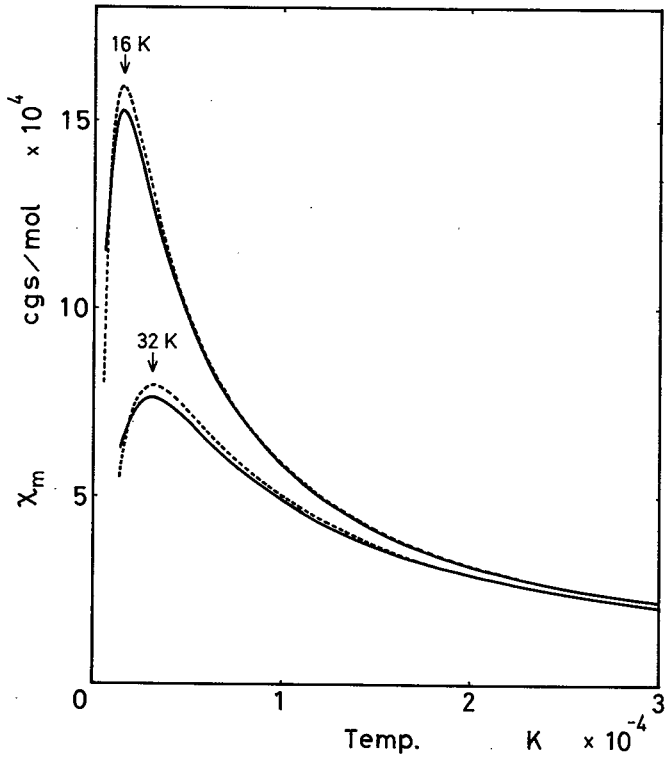

図5－13　反強磁性体の磁化率計算値
実線：2次元Heisenbergモデル，　破線：1次元Isingモデル。

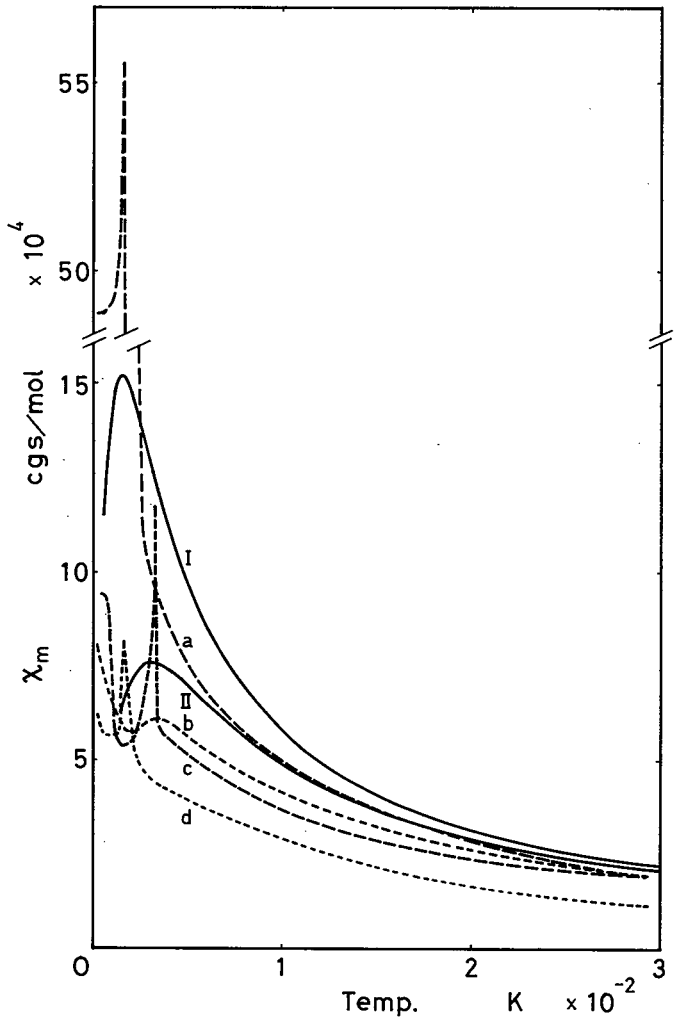

図５－１４　MUO_3 の磁化率実測値（a，b，c，d）と計算値（Ⅰ，Ⅱ：２次元 Heisenberg モデル）の比較
(a) $LiUO_3$，(b) $RbUO_3$，(c) $NaUO_3$，(d) KUO_3，
(Ⅰ) $T_{max} = 16K$，(Ⅱ) $T_{max} = 32K$。

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_N）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_N 近傍で発散すること[103]，また，g 値はほとんど変化しないことが知られている[104]，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_N 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[105,106]。先に示した実測結果，即ち，シグナルの線幅と g 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。

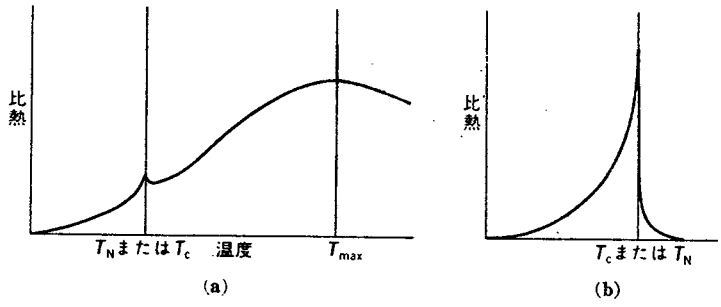

図５－15　反強磁性（或は強磁性）体の比熱曲線[104]
(a) １，２次元Heisenberg 磁性体における比熱曲線
(b) ３次元における比熱曲線

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，T_N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 λ 型比熱となる。一方，図５－16はLyonら[86]による$NaUO_3$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_3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_3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$KCuF_3$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[107,108]もあるので，上記の結論に破綻を招くものではない。

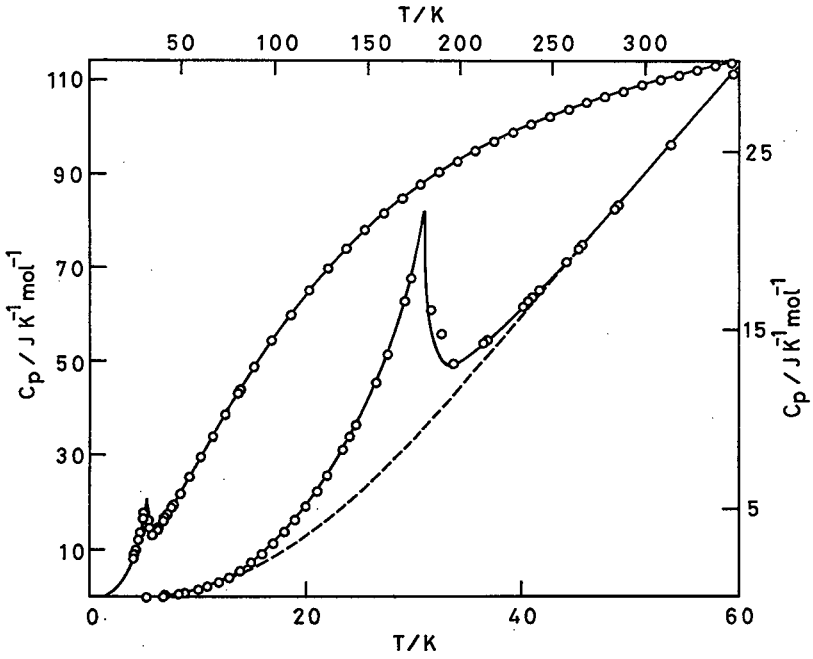

図５－１６　Lyonら[86]によるNaUO$_3$の比熱測定結果

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$_3$：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$_3$）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。

MUO_3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[109]らによる磁気的に希釈されたMUO_3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_3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[86]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_3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_5と第３章のUCl_5・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，g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_5・tppと〔U_2Cl_9・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，g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_3（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g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^n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

桁小さくなるために，$4f^n$ 電子配置の各レベルは，周囲から大きい影響を受けることはない。従って，$4f^n$ 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（$10^2 cm^{-1}$ 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 $6s$，$6p$ 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，UCl_5 や UCl_5・tcac および UCl_6^- 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，g 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 $5f^1$ 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，$5f^1$ 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 $5f^1$ 系の典型例である UCl_5・tcac と同じく，一般式 UCl_5・L で表わされるにも拘らず，ESR 測定において両

者に著しい相違の現われることは，これらの化合物が5f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Lからウランへ電子がいくらか移動して，L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_3である。U(V)化合物の典型例であるUCl_5との構造上の大きい違いは，UCl_5（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2.4～2.7Åであるのに対し，MUO_3（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－Cl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_3）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_3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シグナルの線幅とg値の増大とである。これら，MUO_3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λ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_3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_3におけるウラン－酸

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5f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5f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$5f^1$よりもむしろ$5f^2$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，5f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(IV)化合物，例えばPaF_4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$PaCl_4$も同様であり，両者とも熱に対して安定である。一方，Np(VI)のハロゲン化物は非常に不安定で，例えばNpF_6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_2F_2）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（$5f^1$）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_5やUCl_5・tcac（第1のタイプ）の著しい不安定さは，$5f^1$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_2

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_2^{2+}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_3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－酸素間の強い結合に帰因すると考えられる。更に，ウラン－酸素結合を持つその他の化合物，$U(OR)_5$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，$CsUO_3$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_3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_3UO_4（M：アルカリ金属）やMU_2O_6（M：アルカリ土類金属）の合成と磁気的測定を行い，MUO_3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UCl_5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。

謝　　辞

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。

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ー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).
7) 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).
10) D.Brown, D.G.Holah and C.E.F.Rickard : Chem. Commun., 651 (1968).
11) 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).
15) 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).
21) 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 Actinide 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 : *Magnetochemistry*, 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

1. 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 $NaUO_3$
   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_3 (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_5 Trichloroacrylylchloride
   K.Fuji, C.Miyake and S.Imoto
   J. Inorg. Nucl. Chem. **41**, (1979) in press

学 会 講 演

1. UCl_5 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)

2. U(V)Cl_5及びNaU(V)O_3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. $NaUO_3$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)

4. UCl_5・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)

5. UCl_5・(Ph_3P)およびUCl_5・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 (MUO_3)の磁気的性質，(II) $LiUO_3$
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_3 (M：Li, Na, K and Rb)
19th International Conference on Coordination Chemistry
(於プラハ：1978，9)

8. Alkalimonouranate (MUO_3)の磁気的性質，(III) KUO_3, $RbUO_3$
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_3；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_2Cl_{10}およびUCl_5・tcac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_3 (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)