資料

ウラン複合酸化物の磁気的性質

日 夏 幸 雄*

(1993年 11月25日 受 理)

Magnetic Properties of Uranium Complex Oxides

By Yukio HINATSU

Magnetic properties of ternary uranium oxides with the fluorite-type structure or the perovskite-type structure are summarized to discuss the behavior of 5f electrons in solids. The magnetic susceptibility data for $M_yU_{1-y}O_{2+x}$ solid solutions (M =rare earth ion, alkaline earth ion) with the fluorite-type structure are reviewed and the charge transfer phenomena found in $Ce_yU_{1-y}O_2$ solid solutions are discussed. The magnetic susceptibility and the electron paramagnetic resonance (EPR) data for MUO_3 (M =alkali metal ion) and the ordered perovskites Ba_2MUO_6 (M =rare earth ion, transition metal ion, alkaline earth ion) are reviewed. The magnetic exchange interactions between uranium ions at low temperatures and the g -value for EPR are discussed, and the critical distance between uranium ions is derived.

KEYWORDS : *magnetic properties, uranium, oxides, solid solutions, magnetic susceptibility, electron paramagnetic resonance, 5f electron, fluorite-type structure, perovskite, rare earth, alkaline earth metal, alkali metal, ordered perovskite*

I. はじめに

アクチノイドの化学的性質は、外殻電子である5f電子の挙動によって特徴付けられる。Uはこのアクチノイド系列に属する15元素の1つであり、原子力工学上重要な元素であること以外に、基礎科学の研究対象として非常に興味深い元素である。

アクチノイド系列の特徴の1つは、多くの酸化状態をとり、その5f電子が局在性と遍歴性の2面性を持つことである。これは特にUを含む軽アクチノイドに当てはまる。Cm以降の元素は+3価の酸化状態が最も安定で、5f電子も局在性を示し、4f電子系であるランタノイドと化学的性質が似かよってくる。ほとんどすべてのアクチノイド元素は強い放射性核種であり、その化学的毒性も著しく、しかも実験に供することのできる量に限られているが、Uについてはこのような実

験上の困難さが比較的少ない。

本稿では、Uの5f電子が比較的局在していると考えられる酸化物、酸化物固溶体を取り上げ、磁気的性質から結晶中での5f電子の挙動を調べた。蛍石型結晶構造を持つ UO_2 に、アルカリ土類金属やランタノイドなどのFP金属が固溶した系、および $BaUO_3$ をはじめとするペロブスカイト型結晶構造を持つU複合酸化物について、筆者が行ってきた研究を中心に記した。

II. 磁化率と常磁性共鳴吸収

1. 磁 化 率

アクチノイドイオンやアクチノイド化合物の磁気的性質は、その5f不対電子がスピン角運動量と軌道角運動量を持つことによる。これらの性質を理解する上での基礎理論はVan Vleckによっ

* 日本原子力研究所 (Japan At. Energy Res. Inst.)

て示され、磁化率は次のように表わされる⁽¹⁾。

$$\chi_M = \frac{N \sum_i [(E_i^{(1)})^2 / kT - 2E_i^{(2)}] \exp(-E_i^0 / kT)}{\sum_i \exp(-E_i^0 / kT)} \quad (1)$$

ここで、 χ_M はモル当りの磁化率、 E_i は*i*番目のエネルギーレベルのエネルギーで、これは磁場*H*の級数展開の形で次のように表わされる。

$$E_i = E_i^0 + E_i^{(1)}H + E_i^{(2)}H^2 + \dots \quad (2)$$

(1)式で $E_i^{(1)}$ を含む項が1次のゼーマン効果、 $E_i^{(2)}$ を含む項が2次のゼーマン効果である。もし、結晶中のイオンの基底状態がsingletで、しかも励起状態が熱エネルギー*kT* (*k*:ボルツマン定数)よりもはるかに高い時、1次の項は消えて2次の項だけが磁化率に寄与することとなり、磁化率は温度に依存しなくなる(いわゆる Temperature Independent Paramagnetism: TIP)。これは、例えば U^{4+} イオンがオクタヘドラル(正八面体)対称結晶場中にある $BaUO_3^{(2)}$ や、 Pu^{4+} イオンが8配位立方晶結晶場中にある $PuO_2^{(3)}$ に見られる。後者では4~1,000 Kの広い温度範囲でTIPが見られ、このことから第1励起状態は、基底状態より2,900 cm^{-1} エネルギーが高いと計算されている。

アクチノイドイオンの5*f*電子の特徴の1つは、ランタノイドの4*f*電子と異なり、外側にある6*s*電子や6*p*電子の遮蔽効果が小さく、結晶場の影響が強く、その結果、結晶場による*f*電子のエネルギーレベルの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ことである。この結果、分光学的および磁氣的測定において複雑な結果が現れることとなり、さらに中心金属イオンのまわりの構造が低い対称性を持つ場合が多く、これが一層測定結果を複雑化している。

しかしながら、 Pa^{4+} , U^{5+} , Np^{6+} などの $(Rn)5f^1$ 電子配置((Rn) : ラドン殻)を持つイオン(基底項 2F)は電子間反発がなく、また分光吸収も高々6つの遷移が許されているだけであり、これが高い対称性であるオクタヘドラル対称結晶場中にある場合の実験結果は、理論と比較する上で好都合である。第1図には、*f*¹電子がオクタヘドラル対称

結晶場中にある場合のエネルギーレベルの様子を示す⁽⁴⁾⁽⁵⁾。横軸 ξ は結晶場とスピン-軌道相互作用の効果の比である。基底項 2F は、スピン-軌道相互作用により、2つのレベル $^2F_{5/2}$ と $^2F_{7/2}$ に分裂する(図の左端、 $\xi=0$)。このエネルギー差は3.5 ζ (ζ : スピン-軌道結合定数)で、 $^2F_{5/2}$ 成分が低いエネルギーを持つ。自由イオンのレベル $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ はそれぞれ6重、8重に縮退しているが、オクタヘドラル対称場では、 $\Gamma_{5/2} \rightarrow \Gamma_7 + \Gamma_8$, $\Gamma_{7/2} \rightarrow \Gamma_6 + \Gamma_7' + \Gamma_8'$ と分裂する。この Γ_6 , Γ_7 , Γ_7' は2重縮退しており、 Γ_8 と Γ_8' は4重縮退している。結晶場効果のみによるエネルギー分裂は第1図の右端に相当し($\xi=1$)、したがってパラメータ Δ と θ は結晶場の強さに関する。オクタヘドラル対称性を持つ5*f*¹化合物では、 $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$, $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7'$, $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8'$, $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ の4つの可能な低エネルギー遷移があり、5*f*不対電子は、基底状態の最低準位 Γ_7 にある。

横軸 ξ は、結晶場とスピン-軌道相互作用の効果の比。

第1図 オクタヘドラル対称結晶場中の *f*¹電子のエネルギーレベル

基底準位(Γ_7 レベル)と励起準位のエネルギー差が十分大きい時、磁化率((1)式)は次のように書ける⁽⁶⁾。

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} + \alpha \quad (3)$$

$$g = 2 \langle \Gamma_7 | L + 2S | \Gamma_7 \rangle \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{2}{3} N\beta^2 \sum_i \frac{\langle \Gamma_i | L + 2S | \Gamma_7 \rangle^2}{E(\Gamma_i) - E(\Gamma_7)} \quad (5)$$

ここで, N : アボガドロ数, β : ボーア磁子
 g : 常磁性共鳴吸収から測定される g 値

2. 常磁性共鳴吸収

磁化率測定では, すべての磁氣的レベルにわたった効果を測定するが, 常磁性共鳴(Electron Paramagnetic Resonance: EPR)吸収では, 普通, 基底状態を測定することになる。

結晶中の電子の最低エネルギー状態は, 有効スピン $S(2S+1)$ がエネルギーレベルの縮重度に等しい) を使って表わされ, EPR スペクトルの結果は, 有効スピンハミルトニアン式(6)を使って解釈される。エネルギーはこの演算子の固有値である。外部磁場が H である時, スピンハミルトニアンは⁷⁾,

$$H = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) \quad (6)$$

ここで, g_x, g_y, g_z は結晶場の主軸に沿った g 値の成分であるが, オクタヘドラル対称場では g 値は等方的(ただし, Γ_8 が基底状態の時を除く)である。

(6) 式中の g 値には, 軌道角運動量とスピン角運動量の両方の寄与があるので, g 値は測定対象によって大きく変化する。このことは, 特に軌道角運動量が凍結していない f 電子系についていえることである。 d 電子では軌道角運動量が凍結しており, また, f 電子系でも第1近似で軌道角運動量を持たない S 状態(全軌道角運動量 $L=0$) のイオン(例えば, Gd^{3+} , Cm^{3+} など)では, g 値は自由イオンの2からあまり変わらない。なお, (6) 式中の EPR の g 値は, 原子分光の Landé の g 因子(g_l) と同じでない。 g 値を知ることは, 知られていない電子配置を決定する上で非常に価値がある。

$5f^1$ イオンがオクタヘドラル対称結晶場中にある時, 基底状態が純粋な $J=5/2$ の Γ_7 レベル(波動関数: $\sqrt{\frac{1}{6}} \left\{ \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{5} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \right\}$) なら, 計算される g 値は Landé の g 因子の $-5/3$ 倍である((4) 式から, $g = 2 \langle \Gamma_7 | L + 2S | \Gamma_7 \rangle = 2g_l \langle \Gamma_7 | J | \Gamma_7 \rangle = -\frac{5}{3}g_l$)。 f^1 電子配置についての Landé の g 因子は $6/7$ なので, 計算される g 値は $-10/7$ である。Axe らにより, Cs_2ZrCl_6 マトリックス中にドーブした Pa^{4+} の EPR スペクトルが測定され⁸⁾, $g = -1.142$ で, 純粋な Γ_7 doublet による理論値に近

い(後出の第12図参照)。普通は, 結晶場の強さはスピン-軌道相互作用と比べて小さくなく, 励起状態 $J=7/2$ の Γ_7' doublet が基底状態に混じるので, かなり小さな g 値が測定されている。基底状態の g 値は次式で与えられる⁹⁾。

$$g = 2 \langle \Gamma_7^{(1)} | L + 2S | \Gamma_7^{(1)} \rangle \\ = -2 \left(\frac{5}{7} \cos^2 \phi - \frac{4\sqrt{3}}{21} \sin 2\phi - \frac{12}{7} \sin^2 \phi \right) \quad (7)$$

ここで,

$$\Gamma_7^{(1)} = |^2F_{5/2}, \Gamma_7 \rangle \cos \phi - |^2F_{7/2}, \Gamma_7' \rangle \sin \phi \quad (8)$$

なお, この電子配置の EPR の g 値は負であることが実験から示されており⁸⁾⁽¹⁰⁾, このことは計算結果((7) 式)とも一致するが, ほとんどの実験からは, g 値の絶対値が求められているだけである。

$5f^2$ 電子配置のように偶数個の不对電子を持つイオン(全角運動量子数 J は整数)は non-Kramers イオンと呼ばれる。もしも最高対称軸が C_2 軸なら, 結晶場は整数の J 値を $2J+1$ 個の singlet に分裂し, EPR 遷移を示さない。もしも最高対称軸が C_3 またはこれ以上なら, 二重または三重に縮退した状態が基底レベルということもあり得, EPR シグナルは観測される。しかし, アクチノイド系列では U^{4+} (3H_4) においてのみ観測されているだけで, しかも信頼のおける測定結果は, 蛍石型構造を持つアルカリ土類金属のフッ化物 CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 にドーブした U^{4+} についてのみである^{(11)~(13)}。

III. 蛍石型構造を持つウラン酸化物固溶体 $M_yU_{1-y}O_{2+x}$ の磁氣的性質

UO_2 燃料が燃焼すると核分裂生成物(FP)が生成し, そのうち Sr などのアルカリ土類金属や, La, Ce, Pr などのランタノイドは UO_2 格子中に溶け込み, 固溶体 $M_yU_{1-y}O_{2+x}$ (x は負の値も含む) を形成する。FP を含むウラン酸化物固溶体の磁氣的性質を調べることは, それらの化学結合を電子状態にまでさかのぼって解明することになり, 適当な固溶体の磁氣的性質から UO_2 格子中の U の基底状態をはっきりさせることができる。また,

磁気的性質から、+2, +3 価の金属イオンが置換し、固溶体を形成した時の U の酸化状態、電子状態を明らかにすることができる。酸素不定比固溶体 $M_yU_{1-y}O_{2+x}$ の磁気的性質を定比固溶体 $M_yU_{1-y}O_2$ と比較検討することにより、不定比酸素が U の電子状態にどのように影響するかが明らかになる。

1. UO_2 , $M_y^{4+}U_{1-y}O_2$ ($M=Th, Zr$)

第 2 図に、 UO_2 の磁化率*の温度変化⁽¹⁴⁾を示す。磁化率測定^{(14)~(16)}から、 UO_2 は 30.8 K で常磁性から反強磁性に 1 次の相転移を起こすこと、また中性子回折^{(17)~(19)}から、反強磁性状態にある U^{4+} のスピンの向き(磁気構造)が、さらに単結晶を用いた実験から、反強磁性状態では酸素原子は理想的な蛍石型構造の位置からずれることがわかった⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。磁化率は、温度が 30.8 K 以下になると鋭い減少を示し、20 K 以下では一定値になる^{(14)~(16)}。

第 2 図 UO_2 の磁化率

U^{4+} の基底状態 3H_4 は 9 重縮退 ($2J+1=9$) しているが、 UO_2 結晶中では、4 つのレベル Γ_1 (singlet), Γ_3 (doublet), Γ_4 , Γ_5 (triplet) に分裂し、最近の中性子散乱の実験⁽²⁰⁾を含めたほとんどの実験結果は、 Γ_5 が基底レベルであることを示している⁽²¹⁾。 UO_2 - ThO_2 固溶体の磁化率測定結果もまた、基底状態は Γ_5 であることを示している⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾。 UO_2 中の U^{4+} 間には反強磁性相互作用があるが、反磁性 ThO_2 に十分希釈すると、 U^{4+} は酸素原子による結晶場の影響のみを受けるようになる。もし Γ_1 (singlet) が基底状態なら、第 II-

1 節で記したように、十分に低温では、 U^{4+} の磁化率は温度にかかわらず一定になるはずである。

第 3 図に、 $Th_yU_{1-y}O_2$ ($y=0.5\sim0.9$) の磁化率の逆数を温度に対してプロットした⁽¹⁴⁾。温度が下がるにつれて著しい磁化率の増加を示し、結晶場解析から Γ_5 レベルが基底状態であることがわかる。また、反強磁性転移温度は U 濃度 ($1-y$) の減少に比例して減少し⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾、この挙動もまた、結晶中の U^{4+} の基底状態が Γ_5 (triplet) であることを示している。

第 3 図 $Th_yU_{1-y}O_2$ ($y=0.5\sim0.9$) の磁化率の逆数の温度依存性

UO_2 の有効磁気モーメントは、何人かの研究者によって測定されているが、その値は一致せず、結晶場理論による計算値より大きかった。この不一致は、 UO_2 - ThO_2 , UO_2 - ZrO_2 固溶体の磁気的性質⁽¹⁴⁾⁽²²⁾を調べることにより明らかになる。 UO_2 中の U^{4+} を Th^{4+} と置換すると格子が伸び、 Zr^{4+} と置換すると格子が縮むが、 $Th_{0.7}Zr_{0.3}U_{1-y}O_2$ 固溶体ではその格子定数 (U-O イオン間距離) は UO_2 と変わらない⁽²³⁾⁽²⁴⁾。したがって、この固溶体では U^{4+} が受ける結晶場効果は一定で、U 濃度を変えることにより磁気的な相互作用の強さだけを変

* 本稿では、磁化率は cgs 単位系 emu/mole で表わしているが、SI 単位系 (m^3 /mole) に換算するには $4\pi \times 10^{-6}$ をかければよい。また、後述の有効磁気モーメント μ_{eff} は μ_B 単位で与えているので、cgs 単位系、SI 単位系とも同じ値になる。

化させることが可能となる。

第4図には、U濃度の変化に伴う固溶体の有効磁気モーメントの変化⁽²⁴⁾を示す。いずれの固溶体でも、 U^{4+} の有効磁気モーメントはU濃度が減少するにつれて減少する。これは結晶場の強さが変わるからではなく、まわりのUイオンとの相互作用が減少することによる。すなわち無限希釈すると、 U^{4+} の磁気モーメントは、 f^2 電子が8配位cube対称結晶場効果を受けたとして計算した値 $2.82\mu_B$ に一致する⁽¹⁴⁾。

第4図 Th^{4+} , Zr^{4+} が固溶した時の U^{4+} の有効磁気モーメントの変化

2. $M^{3+.2+}U_{1-y}O_{2+x}$ ($M=La, Y, Sc, Ca, Mg$)

+3 価のランタノイドイオンや +2 価のアルカリ土類イオンが UO_2 に固溶すると、 U^{4+} は酸化され、また固溶体は酸素不定比組成をとるようになる。このうち La^{3+} , Y^{3+} , Ca^{2+} などの反磁性金属イオンが U と置換した固溶体の磁氣的性質は、U の酸化状態を調べるのに適しており、有効磁気モーメントから、固溶体中の U は一たん +5 価に酸化された後 +6 価まで酸化されることが明らかになった^{(25)~(31)}。したがって、固溶体中のイオンの酸化状態は次のように表わされる。

+3 価のランタノイドイオンが固溶すると⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾,

+2 価のアルカリ土類イオンが固溶すると⁽²⁷⁾⁽³¹⁾,

+2 価のアルカリ土類イオンの固溶度は低く、U

の平均原子価が 5 を越える固溶体は生成されない⁽³²⁾。

さて、+3 価の金属イオンが固溶した場合と、+2 価の金属イオンが固溶した場合とで、U の有効磁気モーメントに違いがあるのだろうか。これらの金属イオンが固溶すると、酸素分圧や温度に応じて酸素空孔や格子間酸素を形成しながら、U が酸化する((9)~(11)式)。U の平均原子価は、各固溶体の x, y がわかれば容易に計算される。

第5図は $(U, Y)O_{2+x}$, $(U, La)O_{2+x}$, $(U, Ca)O_{2+x}$ 各固溶体について、有効磁気モーメント μ_{eff} を U の平均原子価 ν (横軸) に対してプロットしたものである^{(29)~(31)}。この図から、酸素定比固溶体 ($x=0$) である限り置換する金属イオンの種類やその価数にかかわらず、1 本の μ_{eff} vs. ν 曲線に従うことがわかる。また、格子間酸素を形成しても(すなわち酸素過剰固溶体 ($x>0$) の場合でも)、U の磁気モーメントは酸素定比固溶体と同じである。これは、格子間酸素は U のまわりの 8 個の酸素による第 1 配位圏の外にできるため、U の酸化には寄与するが、結晶場にはあまり影響しないためであると考えられる。

第5図 $(U, M)O_{2+x}$ 固溶体 μ_{eff} と U の平均原子価 ν との関係

一方、酸素空孔が形成されることは、Uの第1配位圏にある8個の酸素のいずれかがなくなることであり、結晶場効果に大きく影響することになる。このため、酸素欠損固溶体($x < 0$)中のUの磁気モーメントは酸素定比固溶体の μ_{eff} vs. ν 曲線からはずれず、酸素定比固溶体の μ_{eff} (破線)はUの平均原子価 ν に対し、直線的に変化せず、置換量(y)が小さい時は、その減少が急である。これは、 UO_2 を ThO_2 (ZrO_2)で希釈した時に見られたように、 U^{4+} のモーメントが磁気的希釈に伴ってわずかなではあるが減少するからである⁽¹⁴⁾⁽²²⁾(第4図参照)。

次に、生成した格子間酸素や酸素空孔がUイオン間の磁気的相互作用に与える影響について記す。第6図には、希土類イオンの置換と酸素不定比に伴う $\text{M}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ 固溶体の反強磁性転移温度(ネール温度(T_N))の変化を、 $\text{M}=\text{Y}, \text{La}$ の場合について示す⁽³⁰⁾。ここでY, Laを含む固溶体について記したのは、これらが UO_2 によく固溶し(大きな y 値をとり)、しかもHe雰囲気などの適当な酸素分圧下において約1,300°Cで加熱すると酸素定比固溶体($x=0$)を形成し⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾、また高酸素分圧下では酸素過剰固溶体($x > 0$)を、低酸素分圧下または高温では酸素欠損固溶体($x < 0$)を形成する⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾からである。なお、以下に記す結果は、アルカリ土類金属(Ca, Mg)が固溶した場合⁽²⁷⁾⁽³¹⁾にもあてはまる。図から、反磁性金属イオンが置換(U濃度が減少)すると、または格子間酸素、酸素空孔いずれかが生成すると、Uイオン間の磁気的相互作用は弱まることが明らかである。酸素空孔ができるとウランイオン間の磁気的相互作用が弱くなること

第6図 $\text{M}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ 固溶体 ($\text{M}=\text{Y}, \text{La}$) のネール温度 (T_N)

は、この相互作用が酸素を介した超交換相互作用であることを示している。Yと比べ、Laが置換すると著しくネール温度が下がり、 La_2O_3 の磁気的希釈効果が大きいことがわかる。これは、Laが置換すると格子が伸びてUイオン間距離が広がるが、Yでは置換に伴って格子が縮むことにも関係している。

3. $\text{M}_y^{3+}\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ ($\text{M}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$)

これまで、 Th^{4+} , Zr^{4+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ca^{2+} などの反磁性イオンが UO_2 中のUと置換した場合について言及した。本節では、 Pr^{3+} や Nd^{3+} などの常磁性イオンが置換する場合を取り扱う。これらのイオンは UO_2 中によく固溶し、約1,250°Cでの固溶量はそれぞれ70, 80at%に達する⁽³³⁾。置換する金属イオンの濃度が高い固溶体では、それらの常磁性挙動が見られるだけである。

第7図はPr, Nd濃度が5%以下の酸素定比固溶体 $\text{M}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Pr}, \text{Nd}$, $y \leq 0.05$)の低温($T \leq 40 \text{ K}$)での磁化率の温度変化を示している⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾。30.8 Kでの UO_2 に特有な急激な磁化率の低下はこれらの場合でも見られ、反磁性イオン(Th^{4+} , Zr^{4+} , Y^{3+} , La^{3+} など)が固溶した場合—固溶するにつれ、磁気転移温度が低下する—と大きく異なる。Pr, Nd濃度が低い限り、これら常磁性イオンの置換(固溶)は

第7図 $\text{M}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_2$ 固溶体 ($\text{M}=\text{Pr}, \text{Nd}$) の低温磁化率

U イオン間の磁氣的相互作用を弱めないことがわかる。固溶体の持つ有効磁気モーメントは、 U^{4+} 、 U^{5+} (Pr^{3+} 、 Nd^{3+} の固溶に伴い一部の U^{4+} が酸化して生成)、 M^{3+} を合わせたものになる^{(34)~(36)}。

磁気転移温度以下での磁化率の温度依存性も興味深い。 Th^{4+} や Zr^{4+} などの 4 価の反磁性イオンが固溶した場合(固溶体中の磁性イオンは U^{4+} のみ)、 T_N 以下では、磁化率は温度によらず一定となる⁽¹⁴⁾⁽²⁸⁾ (第 2 図の UO_2 の磁化率参照)。一方、 Y^{3+} や La^{3+} などの +3 価の反磁性イオンが固溶した場合(固溶体中の磁性イオンは U^{4+} と U^{5+})、普通の反強磁性体のように、 T_N 以下では、温度が低下するにつれて磁化率は減少する⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾。したがって $Pr_yU_{1-y}O_2$ 、 $Nd_yU_{1-y}O_2$ 固溶体で見られる T_N 以下で温度が下がるにつれて磁化率が再び増加する現象⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾ は、 Pr^{3+} ($4f^3$, $\mu_{eff}=3.58\mu_B$) や Nd^{3+} ($4f^3$, $3.62\mu_B$) の常磁性挙動によることが明らかである。 $Nd_yU_{1-y}O_2$ 固溶体での磁化率が著しく増加⁽³⁵⁾ する理由は、 Nd^{3+} が $4f$ 電子を 3 個持ち、決してエネルギーレベルに電子がペアに入ることがないため、温度が低下するにつれ、磁場方向に少なくとも 1 個の電子スピンの並ぶためである。

次に、核燃料工学上重要な Gd を含む固溶体 (U, Gd) O_2 について記す。 Gd^{3+} ($(Xe)4f^7$ 電子配置) は磁気モーメントが大きく ($7.94\mu_B$)、少しの固溶でも、固溶体は U^{4+} (U^{5+}) でなく Gd^{3+} の磁氣的性質を示すようになる⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾。U と Gd の濃度が同じ固溶体では反強磁性転移が見られ、これは U^{5+} を介した Gd^{3+} 間の超交換相互作用によると議論されている⁽³⁸⁾。また、 Gd^{3+} の基底状態は S 状態で、EPR が容易に測定できるため、そのスペクトルの線型解析から、固溶体中の U、Gd の電子状態が論じられている⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾。

4. $Ce_yU_{1-y}O_2$

Ce が置換した固溶体の磁氣的性質は興味深い。 UO_2 - CeO_2 は、 UO_2 - ThO_2 と同様 $1,000^\circ C$ くらいでも全率固溶する⁽⁴¹⁾。 UO_2 は褐色で、酸化する(格子間酸素を取り込む)につれて黒っぽくなる。一方、 CeO_2 は淡い黄白色である。固溶体を形成して $Ce/(U+Ce)$ 比が 0.6、0.7 になると、 UO_2 、 CeO_2 にはないセリウム-ウランブルーと呼ばれる深い青色を呈するようになる。これは、U と Ce

との間で電荷移動が生じるためであるといわれてきた^{(42)~(46)}。

もし Ce の酸化状態が +4 のまま ($(Xe)4f^0$ 電子配置: 反磁性) であると、(U, Ce) O_2 固溶体の磁氣的性質は、(U, Th) O_2 固溶体や (U, Zr) O_2 固溶体の磁氣的性質と類似しているはずである。

第 8 図には、(U, Ce) O_2 の有効磁気モーメント⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾ を (U, Th) O_2 の値⁽¹⁴⁾ と比較して示している。(U, Th) O_2 では、U 濃度の減少に伴い有効磁気モーメントがわずかに減少するが、(U, Ce) O_2 では $y=0.60$ で著しい増加が見られる⁽⁴⁷⁾。この実験結果について、(U, Ce) O_2 固溶体では一部の U と Ce の間で電子の授受が起こり⁽⁴⁸⁾,

Ce 高濃度領域では、U は +6 価まで酸化され⁽⁴⁹⁾,

の反応が進んだためと考えられている。

第 8 図 $Ce_yU_{1-y}O_2$ 、 $Th_yU_{1-y}O_2$ 固溶体の有効磁気モーメント

Ce 高濃度領域での有効磁気モーメントの増加 (第 8 図) は、(13) 式の反応における U^{4+} イオンの酸化により 2 個の Ce^{3+} イオンが生成するためであることがわかった⁽⁴⁹⁾。第 8 図中の破線は、(12)、(13) 式の反応が完全に進んだ場合の磁気モーメントの変化を示している。完全に (13) 式の反応が進むと、実験値 $3.46\mu_B$ ($y=0.6$) 程度のモーメントになる。 $y=0.7$ 以上でモーメントが減少するのは、(13) 式の反応は $U:Ce=1:2$ でその確率が最大となり、これをはずれると反応の確率が減少するためであろう⁽⁴⁹⁾。Ce 濃度が低い固溶体では、(12) 式に基づく U^{5+} の存在が EPR で測

定されている⁽⁵⁰⁾。Ce 濃度が高い固溶体では、(13)式で示すように U^{5+} はなく、この結果は EPR 測定からも支持される。

IV. ペロブスカイト型構造を持つ ウラン複合酸化物の磁気的性質

1. MUO_3 ($M=Li, Na, K, Rb$)

アルカリ金属は UO_2 に固溶せず、化合物をつくる。例えば、Na とは Na_2UO_4 , $Na_2U_2O_7$, Na_4UO_5 , $NaUO_3$, Na_3UO_4 などの化合物を形成する⁽⁵¹⁾。このうち MUO_3 (M : アルカリ金属) で表わされる化合物は、Li から Rb までのアルカリ金属に共通に存在し、 M_2UO_4 で表わされる化合物が吸湿性であるのに対し、これらは空気中でも安定である。磁気的性質に関する研究面からは、U の酸化状態は +5 価 (U の電子配置は $(Rn)5f^1$) で、U のまわりの酸素の配位はオクタヘドラル対称という高いものであるため、実験と理論との比較検討が容易で、研究の好対象である。なお、 $LiUO_3$, $NaUO_3$ の結晶構造は、それぞれ $LiNbO_3$ 型⁽⁵²⁾, $GdFeO_3$ 型⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾ で、ペロブスカイト型構造とは異なるが、U のまわりの酸素配位を見れば、ペロブスカイト型構造と同じくオクタヘドラル対称であるため、本節で一緒に議論する。

これら化合物の磁気的性質は幾つかの研究グループによって調べられているが、実験結果はよく一致しているとはいえず、また統一した解釈もない。

このうち、 $NaUO_3$ の磁化率-温度曲線に見られる約 32 K での鋭いスパイク⁽⁵⁵⁾ (第 9 図, 上) は、比熱-温度曲線に見られる λ 型異常⁽⁵⁶⁾ (第 9 図, 下) に対応し、この異常は磁気的秩序に帰因する。Kanellakopulos らの磁化率の再測定⁽⁵⁷⁾ によると、転移温度以下では、温度が低下するにつれて磁化率の著しい増加と磁場依存性が見られ、磁気的挙動は強磁性的である。

最新の $LiUO_3$ の磁気的性質に関する研究は、磁化率と EPR の結果に合理的な解釈を与えている⁽⁵⁸⁾。 $LiUO_3$ は 16.9 K で磁気転移を示し^{(57)~(60)}、その磁化率は 16.9 K 以下で強い磁場依存性を示す。また、この転移温度以下では磁化率は著しく増加することから、この挙動は反強磁性的というより、強磁性的であることが明らかと

第 9 図 $NaUO_3$ の磁化率(上図)と比熱(下図)

なった⁽⁵⁷⁾⁽⁵⁸⁾。研究者による磁化率の測定値間の一致は良くないものの、磁化率の温度依存項 ((3) 式の右辺第 1 項) については、幾つかの測定値^{(57)~(59)(61)} は一致する。電子スペクトル⁽⁵⁷⁾⁽⁶²⁾ を解析して求められた波動関数から磁化率を計算する ((4), (5) 式) と、磁化率測定値のうち、温度に依存しない磁化率は、いずれも計算値 ((5) 式) より大きい。これは、 $LiUO_3$ の酸素不定比性により試料中に存在する U^{4+} のためである。すなわち、第 II-1 節に記したように、 U^{4+} イオンが 6 個の酸素イオンによるオクタヘドラル対称結晶場の効果を受けると TIP (温度に依存しない常磁性) を示し、研究者間の磁化率の不一致は、この残存する U^{4+} の量の違いによることがわかった⁽⁵⁸⁾。

KUO_3 の磁化率の温度依存性⁽⁶³⁾ を第 10 図に示す。三宅らは磁化率測定から約 17 K で反強磁性転移を見出した⁽⁶⁰⁾ が、Kanellakopulos らの測定⁽⁵⁷⁾ では何ら磁気的な異常が見られない。最近の磁化率測定から、磁気的な異常が約 17 K で起こり、この転移温度は磁場が強くなるにつれ減少することがわかった⁽⁶³⁾。磁場の強さをゼロに外挿して求めた正確な転移温度は 16.8 K である。

$RbUO_3$ もまた低温で磁気転移を示し、転移温

第10図 K_2UO_6 の磁化率の温度依存性

度は 27 K である⁽⁶⁰⁾⁽⁶⁴⁾。この転移温度は磁場の強さによって変わらない⁽⁶⁴⁾。 K_2UO_6 と Rb_2UO_6 とでは、 K_2UO_6 の方が格子定数が小さい(最近接 U 間距離が短い)ため、 K_2UO_6 の方が U イオン間の磁気的相互作用が強く、したがって磁気転移温度も高いと予想される。しかし、実験結果はこの予想と反対の結果を与える。これは、この U 間の磁気的相互作用が酸素を介した超交換相互作用のためである。

第11図は、今までに測定した幾つかの U^{5+} 化合物の磁気転移温度を U イオン間距離に対してプロットしたものである⁽⁶⁴⁾。 UO_2 以外の化合物では、 U^{5+} イオンは(歪んだ)オクタヘドラル対称結晶場中にある。この図から、U イオン間の磁気的相互作用の臨界距離は 4.6 Å で、U イオン間の距離が大きくなるにつれて磁気的相互作用が弱くなる(転移温度が低くなる)ことが明らかである。

第1表には、電子スペクトルと磁化率を解析して求めた MUO_3 (M=Li, Na, K, Rb) のスピン-軌道結合定数(ζ)と結晶場パラメータ(Δ , Θ) (第1図参照)を記す⁽⁶⁴⁾。表中の k , k' は軌道減少因子で、 k

第11図 U^{5+} 化合物の磁気転移温度と U-U 間距離との関係

は 5f 電子の Γ_5 軌道(第1図)と酸素の p_x 電子との重なりに、また k' は 5f 電子の Γ_4 軌道と酸素の $2p_y$ 電子との反結合に関係する⁽⁶⁾。化学結合が純粋なイオン結合であるとき、 $k=k'=1$ である。また、 g は EPR の g 値で、 T_{tr} は磁気転移温度である。スピン軌道結合定数はほぼ一定 ($1,900 \sim 1,950 \text{ cm}^{-1}$) で、この値は、 Cs_2ZrCl_6 中の Pa^{4+} の値 ($1,490 \text{ cm}^{-1}$)⁽⁶⁵⁾ と、 UF_6 中の Np^{6+} の値 ($2,405 \text{ cm}^{-1}$)⁽⁶⁾ との中間の値 $1,950 \text{ cm}^{-1}$ に近い。これら MUO_3 化合物では、最近接 U-O 距離は LiUO_3 で最も短く、 RbUO_3 で最も長い。したがって、結晶場は LiUO_3 で最も強く、 RbUO_3 で最も弱い。結晶場分

第1表 MUO_3 (M=Li, Na, K, Rb) の結晶場パラメータ

化合物	LiUO_3	NaUO_3	KUO_3	RbUO_3
$\zeta (\text{cm}^{-1})$	1,938	1,954	1,896	1,917
$\Delta (\text{cm}^{-1})$	3,543	3,606	3,335	2,855
$\Theta (\text{cm}^{-1})$	6,145	4,857	4,683	4,776
k	0.95	0.95	0.95	0.95
k'	0.55	0.80	0.80	0.75
g	-0.728	-0.72	-0.76	-0.88
$T_{tr} (\text{K})$	16.9	31	16.8	27
結晶構造	菱面体 LiNbO_3	斜方晶 GdFeO_3	立方晶 perovskite	立方晶 perovskite
$\text{U}^{5+}-\text{U}^{5+} (\text{\AA})$	4.004	4.125	4.294	4.326
$\text{U}^{5+}-\text{O}^{2-} (\text{\AA})$	2.03	2.09	2.147	2.163

裂($\Delta + \theta$)は、予想通り、 LiUO_3 で最も大きく、 RbUO_3 で最も小さい。

U^{5+} のEPRスペクトルは、 LiNbO_3 にドーピングした LiUO_3 についてのみ測定されており、 $g = -0.728^{(62)}$ である。他の化合物については、常磁性状態にある U^{5+} によるEPRスペクトルは測定されず、磁化率の温度依存項((3)式の右辺第1項)から g 値を決定した $^{(58)(64)}$ (第1表)。第12図には、求めた g 値を、結晶場とスピン-軌道結合定数の比 $\Delta/(7/2\xi + \Delta)$ に対し、プロットした。 g 値は、 Cs_2ZrCl_6 中の Pa^{4+} (-1.142) $^{(6)}$ (弱い結晶場)と UF_6 中の Np^{6+} (-0.608) $^{(10)}$ (強い結晶場)の中間の値で、他の U^{5+} 化合物の値と同程度である。また、この g は LiUO_3 から RbUO_3 になるにつれてより大きな負の値になり、このことは、 LiUO_3 から RbUO_3 になるにつれて結晶場が弱くなる(第12図の横軸で左方向に進む)ことを意味しており、結晶構造データ(U-O距離, 第1表)に一致している。

第12図 EPRの g 値と $\Delta/(7/2\xi)$ との関係

2. BaUO_3 と Ba_2MUO_6 (M:ランタノイド)

アルカリ土類金属のうちCa, Srなどは UO_2 にかなり固溶するが、Baはほとんど固溶せず $^{(66)}$ 化合物をつくる。これは、 U^{4+} イオンに比べて Ba^{2+} イオンのイオン半径が著しく大きい $^{(67)}$ ことによる。

まず、 BaO と UO_2 の化合物 BaUO_3 について記す。この ABO_3 型化合物(A:アルカリ土類金属)は、ペロブスカイト構造を持ち、Bサイトに+4価のアクチノイドイオンやランタノイドイオンを安定に保持するといわれ、SYNROCとして知られている放射性廃棄物固化体 $^{(68)}$ の重要なホスト材の1つであり、原子力工学においても興味を持たれている。

第13図(a)に BaUO_3 の結晶構造を示す。酸素定比な BaUO_3 の磁化率は、4.2 Kから室温まで一定で、いわゆる温度に依存しない常磁性(TIP)を示す $^{(2)}$ (第14図)。これは、 BaUO_3 中の U^{4+} イオンが最近接の6個の酸素イオンによるオクタヘドラル対称結晶場効果を受けるためである。

第13図 (a)単純立方晶ペロブスカイト BaUO_3
(b)MとUが秩序化した立方晶ペロブスカイト Ba_2MUO_6

第14図 BaUO_3 , Ba_2YUO_6 , Ba_2ScUO_6 の磁化率

ペロブスカイト構造を持つ ABO_3 化合物の B サイトを、+3 価と +5 価の金属イオンで置換すると、それらのイオンが秩序化したペロブスカイト構造が得られる。同じことは、+2 価と +6 価の金属イオンで置換する場合にも見られる。 $BaUO_3$ を基本にした秩序化ペロブスカイト化合物の磁氣的性質について、以下に記す。

第13図(b)に、金属 M と U が秩序化したペロブスカイト Ba_2MUO_6 の構造を示す。興味深いことには、+4 価より酸化状態の低い金属イオンと置換すると、その分、残りの +4 価の U イオンの酸化が起こり、依然として酸素定比な化合物が合成される^{(69)~(71)}。

ランタノイドが置換した秩序化ペロブスカイト構造を持つ Ba_2MUO_6 (M: ランタノイド) のうち、立方晶である Ba_2YUO_6 と Ba_2ScUO_6 の磁化率の温度依存性⁽⁷²⁾を第14図に示した。 $BaUO_3$ が温度に依存しない常磁性を示すのと異なり、 Ba_2YUO_6 と Ba_2ScUO_6 の磁化率は温度依存性を示す。これは U の酸化による。磁化率の温度依存項から有効磁気モーメントを計算すると、0.65, 0.49 μ_B と求められ、U の酸化状態は +5 価であることがわかった。

3. Ba_2MUO_6 (M: 3d 遷移金属)

$BaUO_3$ 中の U を半分遷移金属と置換しても、U と遷移金属が秩序化したペロブスカイト構造となる⁽⁶⁹⁾⁽⁷¹⁾。遷移金属自身が種々の磁性を示すため、形成されるペロブスカイト酸化物も変化に富んだ磁氣的性質を持つようになる。

(1) Ba_2CoUO_6 と Ba_2NiUO_6

$BaCO_3$ と $UO_{3/2}$, $CoO(NiO)$ を 2:1:1 の比で混合したのち、空気中で加熱することにより生成する酸化物 Ba_2MUO_6 (M = Co, Ni) もまた、U と Co (Ni) が秩序化した立方晶ペロブスカイト構造を持つ⁽⁶⁹⁾⁽⁷¹⁾⁽⁷³⁾。4.2 K ~ 室温の温度範囲で磁化率が測定され、低温で強磁性が見られた⁽⁷³⁾。転移温度はそれぞれ 12, 25 K である。Curie-Weiss 則が成立する温度範囲では、有効磁気モーメントはそれぞれ 5.15, 3.07 μ_B で、これはオクタヘドラル対称結晶場中にある Co^{2+} , Ni^{2+} の磁気モーメントに対応する。U は +6 価であるため磁性がない。

EPR スペクトルは Ba_2NiUO_6 についてのみ測定され、室温で $g=2.17$ である⁽⁷³⁾。これはオクタヘドラル対称結晶場中にある Ni^{2+} の EPR スペクトルに対応している。4.2 K になるとスペクトルは測定できない。これは低温での Ni^{2+} イオン間の強い磁氣的相互作用(強磁性)のためであろう。

(2) Ba_2MnUO_6 と Ba_2FeUO_6

Mn や Fe には多くの安定な酸化状態がある。これらを含む U の複合酸化物の磁氣的性質について記す。 Ba_2MnUO_6 ^{(69)~(72)(74)} と Ba_2FeUO_6 ⁽⁶⁹⁾⁽⁷³⁾⁽⁷⁵⁾ はいずれも U と Mn(Fe) が秩序化した立方晶のペロブスカイト構造(第13図(b))をとる。

第15図では、 Ba_2MnUO_6 の磁化率の逆数を温度に対しプロットする。この化合物は 55 K でフェリ磁性転移することがわかった⁽⁷²⁾。160 K 以上では、磁化率は Curie-Weiss 則に従い、有効磁気モーメントは 5.52 μ_B と計算される。この値は高スピン状態にある Mn^{2+} のモーメントに近く、 Ba_2MnUO_6 の磁氣的性質は、この状態にある Mn の性質によることがわかる。この Mn^{2+} の基底電子配置は $3d^5$ で、高スピン状態では基底状態は S 状態であるから、EPR スペクトルが室温で測定でき、 g 値は 2.00 であった⁽⁷²⁾。固体の電気的中性条件から、U は +6 価の酸化状態にあることがわかり、 U^{6+} の磁氣的性質への寄与はなく、この結果は磁化率と EPR 測定結果に一致している。

第15図 Ba_2MnUO_6 の磁化率の逆数の温度依存性

Ba₂FeUO₆の磁化率測定から、この化合物もまた、約120 Kでフェリ磁性転移することがわかった⁽⁷³⁾⁽⁷⁶⁾。酸素欠損に伴いこの転移温度は著しく低下した。これはこの磁気的相互作用が酸素を介する超交換相互作用であることを示している。室温付近での有効磁気モーメントは $6.10\mu_B$ で、Fe, Uの酸化状態を+3価、+5価として計算した磁気モーメントに一致する⁽⁷³⁾。もし、Fe, Uの酸化状態を+2価($3d^6$)、+6価($5f^0$)とすると、有効磁気モーメントは $4.90\mu_B$ と計算され、実験値に合わない。EPR スペクトルは室温で測定でき、 $g=2.00$ ⁽⁷³⁾で、この結果から、化合物中のFeは+3価($3d^5$)の高スピン状態(S状態)にあることがわかった。

4. Ba₃MU₂O₉ (M: アルカリ土類金属)

BaUO₃のUサイトを1/3アルカリ土類金属で置換しても、BaUO₃の基本格子の2倍の“秩序化”ペロブスカイト構造を持つ4元系化合物ができる⁽⁶⁹⁾⁽⁷⁷⁾。そのうち、Ba₃CaU₂O₉とBa₃SrU₂O₉は、磁化率と電子スペクトルが測定されている⁽⁷⁷⁾⁽⁷⁸⁾。これらは、それぞれBa₂(Ca_{2/3}U_{1/3})UO₆、Ba₂(Sr_{2/3}U_{1/3})UO₆と書かれるべきである。磁化率は、4.2 Kまで温度が下がるにつれて増加する常磁性挙動を示した。この結果から、化合物中のUの酸化状態はBa₃M²⁺U⁴⁺U⁶⁺O₉でないことがわかる。すなわち、もしこのモデルが成立するなら、U⁶⁺は反磁性イオンであるので、BaUO₃と類似の磁気的性質、つまり広い温度範囲にわたって温度に依存しない一定磁化率を示すはずである。したがってUの酸化状態は+5価にあり、Ba₃MU₂O₉と考えられる⁽⁷⁸⁾。電子スペクトルの結果もまた、Uは+5価の酸化状態にあることを示している⁽⁷⁷⁾。磁化率の温度依存項((3)式の右辺第1項)から有効磁気モーメントを計算すると、それぞれ1.24, $0.56\mu_B$ と求まり、U⁵⁺のモーメントとして妥当な値である。両化合物で磁化率(有効磁気モーメント)は異なるが、電子スペクトルは似ており、解析して得られる結晶場パラメータ($\Delta=3,950\sim4,090\text{ cm}^{-1}$, $\theta=7,000\text{ cm}^{-1}$)、スピン軌道結合定数($\zeta=1,910\sim1,950\text{ cm}^{-1}$)⁽⁷⁸⁾は同程度の値である。これらの化合物では、Ba₂MUO₆化合物と比べてU濃度は高いが、最近接のUイオン

間距離は約6Åと大きく、したがって、磁気的な転移は見られない⁽⁷⁸⁾(第11図参照)。

本研究を実施するに当り、日本原子力研究所の立川圓造東海研究所副所長を初め、同所旧化学部の諸氏には有益なご教示を頂きお世話になった。また、FP金属を含むU酸化物固溶体、Liを含むU酸化物の磁気的性質に関する研究は、東北大学藤野威男教授との共同研究によるものである。ここに記して感謝申し上げる。

— 参考文献 —

- (1) VAN VLECK, J.H.: “*The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*”, (1932), Oxford Univ. Press, London.
- (2) HINATSU, Y.: *J. Solid State Chem.*, **102**, 566 (1993).
- (3) RAPHAEL, G., LALLENENT, R.: *Solid State Commun.*, **6**, 383 (1968).
- (4) JUDD, B.R.: “*Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*”, (1963), McGraw-Hill, New York.
- (5) HINATSU, Y., EDELSTEIN, N.: *J. Solid State Chem.*, **111**, No. 2 (1994).
- (6) EISENSTEIN, J.C., PRYCE, M.H.L.: *Proc. R. Soc.*, **A255**, 181 (1960).
- (7) ABRAGAM, A., BLEANEY, B.: “*Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*”, (1970), Oxford Univ. Press, London.
- (8) AXE, J.D., STAPLETON, H.J., JEFFRIES, C.D.: *Phys. Rev.*, **121**, 1630 (1961).
- (9) AXE, J.D.: *UCRL-9293*, (1960).
- (10) HUTCHISON, C.A.Jr., WEINSTOCK, B.: *J. Chem. Phys.*, **32**, 56 (1960).
- (11) YARIV, A.: *Phys. Rev.*, **128**, 1588 (1962).
- (12) TITLE, R.S., SOVOKIN, P.P., STEVENSON, M.J., PETTIT, G.D., SCARDEFIELD, J.E., LENKARD, J.R.: *ibid.*, **128**, 62 (1962).
- (13) MCLAUGHLAN, S.D.: *ibid.*, **150**, 118 (1966).
- (14) HINATSU, Y., FUJINO, T.: *J. Solid State Chem.*, **60**, 195 (1985).
- (15) LEASK, M.J.M., ROBERTS, L.E., WALTER, A.J., WOLF, W.P.: *J. Chem. Soc.*, 4788 (1963).
- (16) COMLY, J.B.: *J. Appl. Phys.*, **39**, 716 (1968).
- (17) FRAZER, B.C., SHIRANE, G., COX, D.E., OLSEN, C.E.: *Phys. Rev.*, **A140**, 1448 (1965).
- (18) FABER, J.Jr., LANDER, G.H., COOPER, B.R.: *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1770 (1975).
- (19) FABER, J.Jr., LANDER, G.H.: *Phys. Rev.*, **B14**, 1151 (1976).
- (20) KERN, S., LOONG, C.-K., LANDER, G.H.: *ibid.*, **B32**, 3051 (1985).

- (21) ERDÖS, P., ROBINSON, J.M. : "The Physics of Actinide Compounds", p. 76 (1983), Plenum Press, New York.
- (22) HINATSU, Y., FUJINO, T. : *J. Solid State Chem.*, **60**, 244 (1985).
- (23) SABINE, T.M., SMITH, G.B., REEVE, K.D. : *J. Phys.*, **C7**, 4513 (1974).
- (24) HINATSU, Y., FUJINO, T. : *J. Solid State Chem.*, **63**, 250 (1986).
- (25) *idem* : *ibid.*, **66**, 332 (1987).
- (26) *idem* : *ibid.*, **68**, 255 (1987).
- (27) *idem* : *ibid.*, **74**, 393 (1988).
- (28) MIYAKE, C., ISOBE, T., IMOTO, S. : *J. Nucl. Mater.*, **152**, 64 (1988).
- (29) HINATSU, Y. : *J. Solid State Chem.*, **94**, 163 (1991).
- (30) *idem* : *ibid.*, **95**, 300 (1991).
- (31) *idem* : *ibid.*, **95**, 430 (1991).
- (32) YAMASHITA, T., FUJINO, T. : *J. Nucl. Mater.*, **136**, 117 (1985).
- (33) 田川博章, 藤野威男 : 原子力誌, **22**(12), 871 (1980).
- (34) HINATSU, Y., FUJINO, T. : *J. Solid State Chem.*, **74**, 163 (1988).
- (35) *idem* : *ibid.*, **73**, 388 (1988).
- (36) FUJINO, T., MIYAKE, C. : "Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides", (Eds., FREEMAN, A.J., KELLER, C.), Vol. 6, Chap. 3 (1991), North-Holland, Amsterdam.
- (37) 大道敏彦, 福島 奨, 前多 厚, 安達武雄, 木原壮林, 橋谷 博 : 原子力学会「昭55年会」要旨集, **G 11**, (1980).
- (38) MIYAKE, C., ANADA, H., IMOTO, S. : *J. Nucl. Sci. Technol.*, **23** (4), 326 (1986).
- (39) MIYAKE, C., KANAMARU, M., IMOTO, S. : *J. Nucl. Mater.*, **137**, 256 (1986).
- (40) MIYAKE, C., IMOTO, S. : *J. Less-Common Metals*, **121**, 261 (1986).
- (41) MARKEN, T.L., STREET, R.S., CROUCH, E.C. : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 59 (1970).
- (42) HOFMAN, K.A., HÖSCHELE, K. : *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **48**, 20 (1915).
- (43) RÜDORFF, V.W., VALET, G. : *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **271**, 257 (1953).
- (44) BRAUER, V.G., TIESSLER, R. : *ibid.*, **271**, 273 (1953).
- (45) ROBIN, M.B., DAY, P. : *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **10**, 400 (1967).
- (46) BERMAN, R.M. : *WAPD-316*, (1967).
- (47) HINATSU, Y., FUJINO, T. : *J. Less-Common Metals*, **155**, 347 (1989).
- (48) *idem* : *J. Solid State Chem.*, **73**, 348 (1988).
- (49) *idem* : *J. Less-Common Metals*, **149**, 197 (1989).
- (50) *idem* : *Chem. Phys. Lett.*, **172**, 131 (1989).
- (51) KELLER, C. : "Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie", System-Nr55, U, Teil C3, (1975), Springer Verlag, New York/Berlin.
- (52) KEMMLER-SACK, S. : *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **338**, 9 (1965).
- (53) RÜDORFF, W., KEMMLER, S., LEUTNER, H. : *Angew. Chem.*, **74**, 429 (1962).
- (54) KEMMLER-SACK, S., RÜDORFF, W. : *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **354**, 255 (1967).
- (55) MIYAKE, C., FUJI, K., IMOTO, S. : *Chem. Phys. Lett.*, **46**, 349 (1977).
- (56) LYON, W.G., OSBORNE, D.W., FLOTOW, H.E., HOEKSTRA, H.R. : *J. Chem. Thermodyn.*, **9**, 201 (1977).
- (57) KANELAKOPOULOS, B., HENRICH, E., KELLER, C., BAUMGÄRTNER, F., KÖNIG, E., DESAI, V.P. : *Chem. Phys.*, **53**, 197 (1980).
- (58) HINATSU, Y., FUJINO, T., EDELSTEIN, N. : *J. Solid State Chem.*, **99**, 182 (1992).
- (59) KELLER, C. : "TMP International Review of Science", Inorganic Chemistry, Ser. I, Vol. 7, Lanthanides and Actinides (Ed. BAGNALL, K.W.), p. 47 (1972), Butterworths, London.
- (60) MIYAKE, C., FUJI, K., IMOTO, S. : *Chem. Phys. Lett.*, **61**, 124 (1979).
- (61) KEMMLER-SACK, S., STUMPF, E., RÜDORFF, W., ERFURTH, H. : *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **354**, 287 (1967).
- (62) LEWIS, W.B., HECHT, H.G., EASTMAN, M.P. : *Inorg. Chem.*, **12**, 1634 (1973).
- (63) HINATSU, Y. : *J. Solid State Chem.*, **110**, 118 (1994).
- (64) *idem* : *J. Alloys Compounds*, **203**, 251 (1993).
- (65) RAUBENHEIMER, L.J., BOESMAN, E., STAPLETON, H.J. : *Phys. Rev.*, **137**, A1449 (1965).
- (66) KLEYKAMP, H. : *J. Nucl. Chem.*, **131**, 221 (1985).
- (67) SHANNON, R.D. : *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751 (1976).
- (68) RINGWOOD, T. : *Amer. Sci.*, **70**, 201 (1982).
- (69) SLEIGHT, A.W., WARD, R. : *Inorg. Chem.*, **1**, 790 (1967).
- (70) AWASTHI, S.K., CHACKRABURTTY, D.M., TONDON, V. K. : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1225 (1967).
- (71) KEMMKER-SACK, S. : *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **369**, 217 (1969).
- (72) HINATSU, Y. : *J. Solid State Chem.*, **105**, 100 (1993).
- (73) *idem* : *J. Alloys Compounds*, (1994), in press.
- (74) GRENET, J.C., POIX, P., MICHEL, A. : *Ann. Chim. (Paris)*, **7**, 231 (1972).
- (75) *idem* : *ibid.*, **6**, 83 (1971).
- (76) DIANOUX, A.J., POIX, P. : *Compt. Rend.*, **C266**, 283 (1968).
- (77) KEMMLER-SACK, S., WALL, I. : *Z. Naturforsch.*, **26b**, 1089 (1971).
- (78) HINATSU, Y. : *J. Solid State Chem.*, **108**, 356 (1994).