

氏 名	那 須 昭 一 な す しょう いち
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 174 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Magnetic Susceptibilities of Cubic UO_{2+x} at High Temperature (高温における立方型 UO_{2+x} の帯磁率)
論文調査委員	(主 査) 教 授 高 木 秀 夫 教 授 可 知 祐 次 教 授 辻 川 郁 二 教 授 高 田 利 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はホタル石型結晶構造をもつ酸化ウラン UO_{2+x} ($0 \leq x \leq 0.25$) の常磁性帯磁率に関する研究と、それに関連した電子状態の考察とからなっている。 UO_{2+x} の帯磁率に関する研究は Dawson と Lister による先駆的研究以来二三の研究があるが、試料調製の不備、測定値のばらつき、考察の不十分等のため不明の点が多い。著者はこれらの点を明らかにするため、独自の UO_2 単結晶合成法を開発するなど試料調製に留意し、酸化ウランの物性に関し系統的に研究した。その結果、

(1) 帯磁率の測定結果は UO_{2+x} 中の過剰酸素 O_x の挙動を調べるうえに有力であることを明らかにした。

(2) UO_{2+x} は室温で2相 (UO_2 相と U_4O_9 相)、高温で1相 (UO_2 相) で存在することが、高温 X 線解析、酸素圧の測定、電気伝導度—温度曲線の折点から知られているが、帯磁率の逆数—温度曲線からもその存在を明らかにし、その高温相が低温の2相に分離する温度を求めた。

(3) UO_2 および U_4O_9 中の 5f 電子配置のエネルギー準位を結晶場を考慮して計算し、基底状態が寄与する常磁性帯磁率、磁気能率を求め、実験値と比べ満足な結果を得た。

UO_2 試料は単結晶を使用し(参考論文1)、 UO_{2+x} は UO_2 と U_3O_8 の固相反応により調製した粉末の焼結体を用い、組成は水素還元法により決定した。これらの資料にはいずれも強磁性の不純物のないことを確かめている。帯磁率はねじり方式の磁気天秤を用い、77~1100°K の温度範囲にてヘリウムガス雰囲気中で測定している。なお、この測定により試料の O_2 含量に変化がないことを確認している。

まず UO_2 単結晶の帯磁率は全温度範囲にわたり、キュリー・ワイスの法則に従うこと、常磁性磁気異方性は完全でないことを確めている。有効磁気能率は $3.20\mu_B$ (ボアマグネトン) であり、ワイス定数は -220°K である。これに対し、 U_4O_9 の帯磁率の逆数と温度との関係は約 660°K に折点をもち、それ以上の温度では (UO_2 と同じ結晶構造) 完全に直線、すなわちキュリー・ワイスの法則に従い、有効磁気能率は $2.86\mu_B$ である。折点以下では(正方晶型 U_4O_9 相) わずかに曲り、温度に依存しない帯磁率とキ

キュリー・ワイスの法則に従う帯磁率とに分けることができ、磁気能率は $2.36\mu_B$ である。 UO_{2+x} の帯磁率の逆数と温度との関係にも折点があり、 x が増すとともに高温側に移動する。この折点が高温側の1相 (UO_2 相) から低温側の2相 (UO_2 相と U_4O_9 相) に分離する温度に当たることをX線解析等からも確認し、その状態図を求めた。高温側の相の有効磁気能率は x が増すとともに小さくなり、ワイス定数は大きくなっている。

次に著者は UO_2 および低温側の U_4O_9 の電子状態に対し理論的に考察を行なった。すなわち中性子線回折の結果をもとにして酸化ウランの常磁性は結晶場で摂動を受けている基底状態の $5f$ 電子によると考え、第1近似として磁性イオン U^{4+} と周りの O^{2-} との波動関数の重なり、 U^{4+} の外側の電子殻による遮蔽効果は無視している。結晶の対称性を考慮し、電子の動径分布にスレーターの関数等を用いた結果、立方対称をもつ UO_2 に対しては基底状態は3重項 Γ_5 であり、これのみが常磁性に寄与するとして常磁性帯磁率を求め、有効磁気能率 $2.83\mu_B$ を得た。正方対称をもつ U_4O_9 に対しては過剰酸素イオンが U^{4+} の周りの隙間に規則正しく入り、電気的中性を保つためにはウランの $\frac{1}{4}$ が U^{6+} になると考えると、基底状態は1重項の Γ_2 と Γ_3 とであり、これより有効磁気能率 $2.77\mu_B$ を得た。いずれも実験値と比較し、まず満足な結果といえる。

参考論文6編はすべて UO_2 に関する研究である。1は単結晶の焼結法による作り方と成長機構に関するすぐれた研究であり、2は特殊化学研磨法により得られた単結晶薄片を用い、転位、蒸発、熔融等を透過型電子顕微鏡により観察したものである。3は単結晶薄片を用いた可視および紫外領域の吸収スペクトルの研究であり、4は UO_2 の中に混入した鉄の挙動をメスパワー効果を用いて調べたものである。5は薄膜の中性子線照射効果の研究であり、電子顕微鏡により核分裂片飛跡を観察し、その生成機構を論じている。6は単結晶の電気伝導度に対する圧力効果であり、温度は常温から 700°C まで、圧力は 70 K bar まであげ、多くの新知識を得た労作である。

論文審査の結果の要旨

ウラン酸化物の物性については多くの研究があるが、その状態図、結晶構造および電子状態等についてなお不明の点が多い。この物質の帯磁率を調べることは以上の点に関して多くの知識を与える。著者は UO_{2+x} ($0 \leq x \leq 0.25$) の常磁性帯磁率を広い温度領域にわたり測定し、多くの知見を得、それに関連した電子状態を考察したのである。

まず試料の調製に当たっては強磁性の不純物が完全になく十分な注意を払っている。 UO_2 については著者が開発した合成法により得られた単結晶を用い、他の組成のものは粉末の焼結体を用い、組成は水素還元法により決定している。帯磁率の測定はねじり方式の磁気天秤を用い、 $77 \sim 1100^\circ\text{K}$ の温度範囲にヘリウムガス雰囲気中で行なうことにより、測定による試料の O_2 含量の変化をなくして精度の高い帯磁率の温度変化を求めている。帯磁率の逆数と温度との関係を求めると、 UO_2 の場合は1本の直線で表わされ、 UO_{2+x} は2本の直線で示され、折点が存在する。その低温側では2相であり、高温側では1相であることをX線解析等によっても確認している。 U_4O_9 はやはり2本の直線の折点があり、変態の存在を示すが、その低温側も高温側も1相である。すべての試料について1相を示す領域でキュリー・ワイスの式

にあてはめ、その有効磁気能率およびワイス定数を求めている。

一方 UO_2 および低温相の U_4O_9 についてはその電子構造を考察し、帯磁率、ひいては有効磁気能率の理論値を求め、実験値と比較検討し、妥当な結果を得ている。この際常磁性は、結晶場で摂動を受けている U^{4+} の基底状態にある $5f$ 電子によると考え、その他適当な仮定の下に計算を進めている。また、 UO_{2+x} の過剰酸素 O_x の振る舞いについても興味ある考察を行なっている。

参考論文6編はすべて UO_2 に関する研究である。単結晶合成法の開発、その単結晶を特殊の研磨法により薄片にした試料の透過型電子顕微鏡による格子欠陥の観察、可視および紫外吸収スペクトルの研究、中性子線照射効果の電子顕微鏡による観察、また、単結晶の電気伝導度に及ぼす圧力効果、メスパワー効果による UO_2 中の鉄の挙動の研究等で、これらの研究はすべて着想において、また成果においてすぐれた労作である。

要するに、那須昭一は、ウラン酸化物の常磁性帯磁率を系統的にすぐれた精度で測定し、状態図、磁気能率等を定め、それに関連した電子構造を考察したものであって、ウラン化合物の物性分野の発展に貢献するところが大きい。参考論文は UO_2 の物性について多くの新知見を得たものであり、物性全般について深い知識と十分な研究能力とをもっていることがわかる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。