

アクチノイドの物性は面白い！ Physical properties of actinides are interesting!

神戸 振作 重元素材料物性研究グループ グループリーダー
Shinsaku Kambe Group Leader of Research Group for Materials Physics of Heavy Element Systems

「ウランやプルトニウムなどアクチノイドの化合物は、原子力発電の燃料として利用できるだけでなく、面白い物性が現れます。ただし、ウランより重い元素は放射能が強いため、扱える研究機関は世界でも極めて限られています。アクチノイドは物性物理の最後の未踏領域なのです」そう語る神戸振作グループリーダー (GL) たちは、磁石 (強磁性) と超伝導が共存するウラン化合物や、不思議な磁性秩序をつくるウランやネプツニウムの化合物の極低温での物性を調べている。

“Actinide compounds containing elements such as uranium and plutonium are not only used as fuels for nuclear power generation but are also known for their interesting physical properties. However, the elements heavier than uranium are highly radioactive. Therefore, only a few research institutes in the world can handle them. In the field of condensed matter physics, actinides remain unexploited,” said Dr. Shinsaku Kambe. Dr. Kambe and his colleagues are investigating the physical properties of uranium compounds at extremely low temperatures, where magnets (ferromagnetism) and superconductivity coexist, and of uranium and neptunium compounds, which generate strange magnetic orders.

新規の物性が期待できる未踏領域

アクチノイドは、ウラン (${}_{92}\text{U}$) やプルトニウム (${}_{94}\text{Pu}$) など原子番号が 89 から 103 までの 15 種類の元素の総称だ。元素周期表では、ランタノイド (原子番号 57 ~ 71) とともに欄外に表記されることが多い (図 1)。ランタノイドは、さまざまな高性能機器に欠かせない材料となっており、例えばネオジウム (${}_{60}\text{Nd}$) の化合物は強力な永久磁石となる。

一方、銅 (${}_{29}\text{Cu}$) の酸化物は比較的高い温度で電気抵抗がゼロとなる高温超伝導体となる。

磁力や超伝導など物性は、電子の振る舞いが生み出す。電子は原子核の周りのいくつかの軌道に存在している。それぞれの元素が持つ電子の数は、その元素の原子番号に相当し、原則として電子は原子核に近い内側の軌道か

Uncharted area with novel physical properties

Actinides are 15 elements with atomic numbers from 89 to 103, including uranium (${}_{92}\text{U}$) and plutonium (${}_{94}\text{Pu}$). They are shown customarily as two additional rows below the main body of the periodic table of elements along with lanthanides (atomic numbers 57–71 (Fig. 1)). Lanthanides are used as essential materials in various high-performance devices. For example, strong permanent magnets are made from neodymium (${}_{60}\text{Nd}$) compounds.

Meanwhile, an oxide of copper (${}_{29}\text{Cu}$) shows superconductivity, that is, zero electrical resistance, at relatively high temperatures.

Physical properties such as magnetic force and superconductivity are generated by the behaviors of electrons. Electrons exist in several orbits around a nucleus. The number of electrons in an atom of an



図 1 ランタノイドとアクチノイド
自然界に存在するのはウランまでである。

(Note on Basic Science, Vol.15 No.1P2, Fig. 1)

Fig. 1 Lanthanides and actinides
Uranium is the last natural element in the periodic table.



神戸 振作 (かんべ しんさく)

1960年、東京都生まれ。東京大学大学院工学系博士課程修了。東大工学部・物性研究所助手を経て1994年より仏国 CEA/Grenoble 研究所員。2000年より現職。専門は物性物理。

Shinsaku Kambe

Born in Tokyo in 1960. Doctoral Degree from the Graduate School of Engineering, University of Tokyo.

After working as a research associate at the Graduate School of Engineering and Institute for Solid State Physics at University of Tokyo, he became a researcher at CEA/Grenoble in 1994, France. Current position, since 2000. Specializing in condensed matter physics.

ら埋まっていく。

電子物性を生み出すのは主に、最も外側の軌道にある電子だ。銅では3d、ランタノイドでは4fという軌道の電子が物性に重要な役割を担う。

「4fは原子核寄りに入り込んだ軌道のため、原子核に強く引き付けられて4f電子はその場に留まり、局在する性質があります。一方、3d電子はほかの場所へ移ろうとする遍歴的性質を持ちます。そのため、ほかの場所の3d電子とクーロン力で反発し合うなど相互作用が強く、予想外の物性を示します。私たちが研究しているアクチノイドの物性は主に5f電子が担います。5f電子は、3d電子と4f電子の中間の性質、つまり両方の性質を持つため、ほかの物質にはない面白い物性が現れると期待されています」と神戸GLは紹介する。

ただし、放射能を持つアクチノイドは扱いに注意が必要だ。「特にウランより重い元素は放射能が強く、超ウラン元素化合物を自由に扱える研究機関は米国で2~3カ所、欧州で1カ所です。日本では、私たちJAEA（日本原子力研究開発機構）でしか研究ができません。アクチノイドは未踏領域であり、新規の物性を発見できると期待される有望領域です」

強い磁場で再び超伝導が現れる

神戸GLたちは、アメリシウム (${}_{95}\text{Am}$) までのアクチノイドの化合物の物性を調べる研究を進めている。いくつかの研究例を紹介しよう。

「ウラン化合物 URhGe (${}_{45}\text{Rh}$: ロジウム、 ${}_{32}\text{Ge}$: ゲルマニウム) には、本来は相性の悪い磁石（強磁性）と超伝導が共存するという珍しい性質があります。この物質に磁場をかけると超伝導がいったん壊れますが、さらに強くしていくと再び超伝導が現れることが、最近、報告されました」（図2）

なぜ、強磁性と超伝導は相性が悪いのか。磁石の磁力も物質中の電子が生み出している。電子は電荷とともに

element is the atomic number of the element, and in principle, electrons first fill the orbits closer to a nucleus.

The electrons in the outermost orbit mainly generate electronic properties. Electrons in the 3d orbital of copper and 4f orbitals of lanthanides play significantly influence the physical properties of those elements.

“Since 4f orbitals are close to the nucleus, they are attracted strongly to the nucleus, and 4f electrons tend to remain there in a localized state. By contrast, 3d electrons have itinerant features that are transferred to other places. Consequently, 3d electrons have strong interactions such as repulsion with 3d electrons of neighboring atoms due to Coulomb force and show unexpected physical properties. The physical properties of the actinides we are investigating can be ascribed mainly to 5f electrons because the nature of these electrons is intermediate between that of 3d electrons and 4f electrons, that is, they have the both natures. As a result, unique and interesting properties are expected to appear,” Dr. Kambe said.

However, radioactive actinides must be handled carefully. “Especially, the elements heavier than uranium are highly radioactive, and only a few research institutes in the USA, one in Europe, and Japan Atomic Energy Agency (JAEA) can handle transuranium compounds freely. Actinides remain unexplored and are a promising area where the discovery of novel physical properties can be expected.”

Superconductivity appears again by strong magnetic fields

Dr. Kambe and his colleagues are proceeding with research on the physical properties of actinide compounds up to compounds of americium (${}_{95}\text{Am}$). In the following, a few examples of this research are introduced briefly.

“Uranium compound URhGe (${}_{45}\text{Rh}$: rhodium, ${}_{32}\text{Ge}$: germanium) exhibits the co-existence of superconductivity and ferromagnetism, which is a peculiar property because the two phenomena are naturally incompatible.

When a magnetic field is applied to this material, superconductivity is broken, but under

スピンを持つ。スピンとは自転に似た性質だ。自転は右回りと左回りがあるように、スピンにも向きがある。物質中の多くの電子スピンの向きがそろえば、その物質は磁石となる。

一方、超伝導体を冷やすと、ばらばらに動き回っていた電子がペア（クーパー対）を組む。電子は粒子と波の性質を併せ持つが、超伝導になると全てのクーパー対が一つの波のようにまとまって動く。すると物質中の不純物などに邪魔されず、電気抵抗を受けずに電流が流れるようになる。

電子がペアを組むとき、スピンの向きが同じだと斥力が働き、普通はペアを組むことができない。金属や銅酸化物の超伝導体では、電子スピンの向きが上向きと下向きでペアを組む（図 3a-b）。だから、強磁性と超伝導は共存できないと考えられてきた。

では、なぜ URhGe では強磁性と超伝導が共存できるのか。「URhGe では、スピンの向きがそろった電子のペアが、p 波という軌道で互いに離れたところを回っていると考えられます。電子同士が同じ場所に行かないので、同じ向きのスピンでも斥力が働かず、ペアを組むことができます。そのため、強磁性と超伝導が共存できるのです」（図 3c）

continuous application of a stronger magnetic field, superconductivity reappears, as reported recently” (Fig. 2).

Why are ferromagnetism and superconductivity incompatible? Magnetism is generated by electrons in a material. Electrons have both spin and charge. The property spin is similar to rotation. As rotation can occur in the right- and left-hand directions, spin, too, has a direction. If many electrons in a material spin in the same direction, the material becomes magnetic.

Meanwhile, if a superconductor is cooled, the electrons moving in different directions form pairs (Cooper pair). Electrons have both particle and wave natures, but when a material attains superconductivity, all Cooper pairs in it move as one wave. Then, electric current flows without being hampered by impurities in materials and without being affected by electrical resistance.

When two electrons spin in the same direction, the repulsive force is in effect, and they cannot usually form a pair. In metallic and copper oxide superconductors, one of the electrons in a pair spins upward and the other spins downward (Fig. 3a-b). Therefore, it has been thought that ferromagnetism and superconductivity cannot coexist.

Then, why do ferromagnetism and superconductivity coexist in URhGe? “It is thought that in URhGe, electrons in a pair spin in the same direction while revolving in an orbit called *p*-wave, away from one

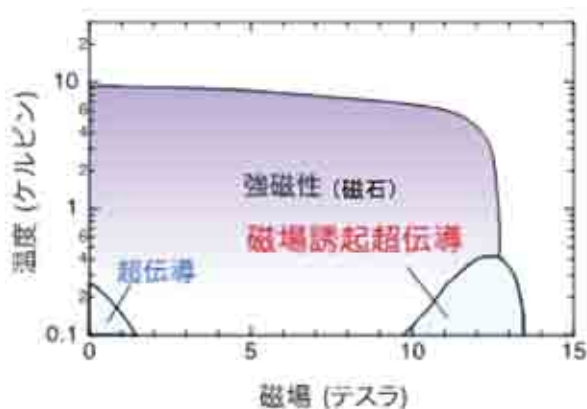


図 2 URhGe の温度 - 磁場相図

約 1.5 テスラの磁場で超伝導はいったん消えるが、さらに磁場を強くしていくと 10 ~ 14 テスラ付近で再び超伝導が出現する。

Fig. 2 Temperature-magnetic field phase diagram of URhGe

Superconductivity disappears once under a magnetic field of about 1.5 tesla, but by increasing the magnetic field strength to 10-14 tesla, superconductivity reappears.

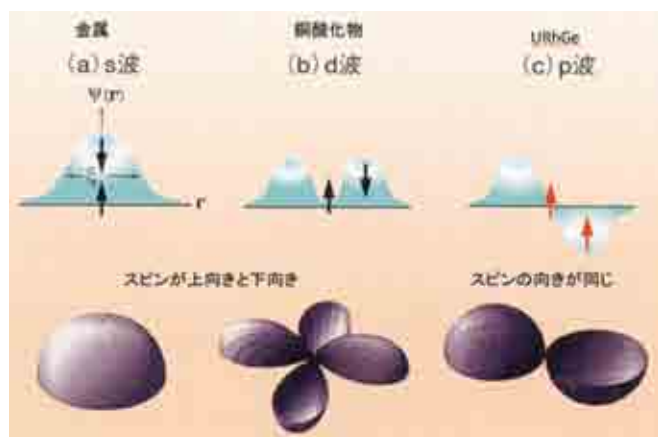


図 3 クーパー対の軌道

URhGe のクーパー対は電子スピンの向きが同じため (p 波)、強磁性と超伝導が共存できる。通常の超伝導体 (例: ${}_{41}\text{Nb}$: ニオブ) などは s 波超伝導体である。

Fig. 3 Orbit of Cooper pair

In URhGe, electrons in a pair spin in the same direction, while revolving away from one another in an orbit called *p*-wave, thus resulting in the coexistence of ferromagnetism and superconductivity. Ordinary superconductors (e.g., ${}_{41}\text{Nb}$: niobium) are *s*-wave superconductors.

普通、超伝導は磁場をかけると壊れる。スピンの同じ向きでペアを組む URhGe の超伝導は少し強い磁場をかけても壊れないが、1.5 テスラほどで壊れてしまう。それは磁場により、超伝導ではない常伝導領域が広がり、超伝導が壊れてしまうからだと考えられる。ところがさらに磁場を強めると、10～14 テスラ付近で再び超伝導となる。その超伝導は、磁場をかけない場合よりも安定している。

神戸 GL たちは 2015 年、その仕組みを解明した。「数式を使わずに正確に説明することはできないのですが……」と神戸 GL は断りつつ、次のように解説する。「強い磁場をかけると電子スピンの向きが磁場の方向に倒れて大きく揺らぎます。そのスピンの揺らぎが電子のペアを結び付けて超伝導になる、というイメージです。ただし、そのとき磁場をかける方向は決まっています、0.1 度ずれると超伝導になりません」

強い磁力を生み出せる超伝導磁石は、リニアモーターカーや医療診断用の MRI などでも利用されている。ただし超伝導磁石の磁力をさらに強くしようとすると、自らの磁力などで超伝導が壊れてしまう。「強い磁場で超伝導になる URhGe の仕組みを参考にして、さらに強力な超伝導磁石をつくることができるかもしれません」

磁気八極子を発見

水を 0℃ 以下に冷やすと、水分子が秩序正しく並んで固体の氷になる。「超伝導や磁石も、物質を冷やすことで自発的に秩序ができ、新しい物性が現れる現象です」と神戸 GL は言う。

超伝導体を冷やすと、ばらばらに動き回っていた電子がペアを組み、一つの波のようにまとまって動くという秩序ができる。

磁石も高温ではスピンの向きがばらばらで磁力を持たないが、冷やすとスピンの向きがそろい磁力が現れる。そのとき電子はスピンの向きがそろうことで、棒磁石のように S 極と N 極を持つ“磁気双極子”と呼ばれる磁気秩序をつくる。

二酸化ネプツニウム (NpO_2) は、原子力発電の燃料に使われる二酸化ウラン (UO_2) と結晶構造が同じ物質だ。26K (0K = -273.15℃) くらいまで冷やすと、比熱が大きく変化して何らかの磁気秩序ができることが 1950 年代から知られていた。その後の研究で、 NpO_2 の磁気秩序は磁気双極子ではないことが分かり、半世紀以上にわたり、どのような磁気秩序になっているのか謎だった。

神戸 GL たちは 2006 年、 NpO_2 が磁気八極子という特

another. Since these electrons do not move toward the same location despite spinning in the same direction, they do not repel each other and can, therefore, form a pair. Thus, ferromagnetism and superconductivity can coexist” (Fig. 3c).

Usually, superconductivity is broken by applying a magnetic field. The superconductivity of URhGe, in which electrons spinning in the same direction form a pair, is not broken upon the application of a moderately strong magnetic field, but it is broken with the application of a strong magnetic field of 1.5 tesla. This is thought to occur because a magnetic field leads to the growth of a normal conducting region, not a superconducting one. However, if the magnitude of the applied magnetic field is increased to 10-14 tesla, the material regains its superconductivity, and under such a field, the superconductivity is more stable than that in the case without the application of a magnetic field.

Dr. Kambe and his colleagues clarified the mechanism in 2015. “It is impossible to explain this phenomenon accurately without using mathematical formulae,” he explained as follows.

“Under a strong magnetic field, electron spin is aligned in the direction of the magnetic field, and it fluctuates considerably. You may imagine that electrons form pairs due to the spin fluctuations and the material becomes superconducting. However, the magnetic field is applied in only one direction, and a difference of only 0.1 degree does not induce superconductivity.”

Superconducting magnets capable of generating strong magnetic forces are used in linear motor car and in MRI devices for medical examination. However, any attempt to increase the magnetic force of a superconducting magnet causes it to lose superconductivity due to its own magnetic force. “By referring to the mechanism of URhGe, which becomes superconducting under a strong magnetic field, it may be possible to produce stronger superconducting magnets.”

Discovery of magnetic octupole

If water is cooled to temperatures lower than 0℃, it becomes solid ice, in which water molecules are arranged in an ordered pattern. “Superconductivity and magnetism are phenomena in which spontaneous order is achieved by cooling a material, leading to the appearance of novel physical properties,” said Dr. Kambe.

Cooling a superconductor creates the order in which electrons moving around discretely form a pair and move like a wave.

At high temperatures, the spin directions of magnets are random, and magnets do not have magnetic force, but when cooled, the spins are aligned and magnetic force appears. With the spins being aligned, electrons create a magnetic order called “magnetic dipole” with S and N poles akin to a bar magnet.

The crystal structure of neptunium oxide (NpO_2) is the same as that of uranium dioxide (UO_2), which

殊な磁気秩序をつくることを発見した。これは通常の双(二)極子秩序より高次の多極子秩序と呼ばれるものである。「磁気八極子は理論で予想されていましたが、実際の物質で見つかったのは、 NpO_2 が初めてです。磁気八極子のスピンの向きを色分けすると、図4のようになります。私は“電子ぺろぺろキャンディー”と呼んでいます(笑)。ウランとネプツニウム(${}_{93}\text{Np}$)は原子番号が1つしか違いません。 NpO_2 と UO_2 は結晶構造が同じなのに、 UO_2 では磁気八極子はできません。電子が1個増えるだけでなぜ磁気八極子ができるのか、それはまだ分かっていません。私たちは、秩序が全く同定されていない AmO_2 の研究も推進しています。一方、 PuO_2 は秩序を持たないことが分かっています」

URu_2Si_2 (${}_{44}\text{Ru}$: ルテニウム, ${}_{14}\text{Si}$: シリコン) というウラン超伝導化合物は、17.5K で比熱が大きく変わり、何らかの秩序ができていることが知られている。しかし、どのような秩序ができているのか、いまだに分かっていない。「私たちがこの物質の磁化を精密に測定することで、今までに発見されていない磁気秩序ができることが分かりました。磁気三十二極子ができている初めての物質かもしれないと議論になっています。この秩序は電子のつくる菊花のようできれいですね(図5)。この物質は1.5K以下で超伝導となります。それは、磁気三十二極子の揺らぎによるまったく新しいタイプの超伝導かもしれません」

アクチノイド化合物の基本的な性質を理解することは原子力の燃料設計にも役立つはずだ、と神戸GLは考え

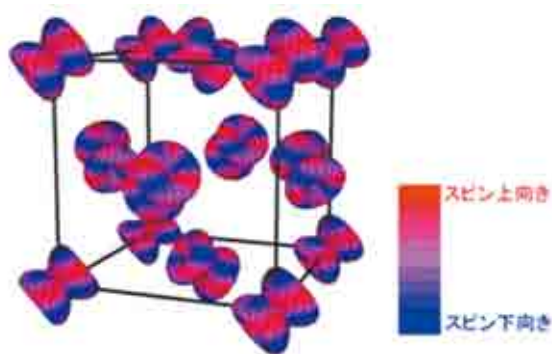


図4 NpO_2 の磁気八極子秩序

太鼓形はNpの5f電子の分布、色は電子スピンの方向を表す。太鼓の中心つまりNp原子核ではスピンは0、つまり磁性は0になっている。

Fig. 4 Magnetic octupolar ordering in NpO_2

The drum shape denotes the distribution of 5f-electrons in Np, and the colors denote the directions of electron spins. At the center of the drum, or at the nucleus of Np, the spin is zero, that is, magnetism is zero.

is used as a fuel in nuclear power generation. It has been known since the 1950s that if NpO_2 is cooled to about 26 K (0 K = -273.15°C), its specific heat changes largely and some magnetic order is generated. Subsequent work has revealed that the magnetic order of NpO_2 is not magnetic dipole, and for over half a century, its real magnetic order remained unknown.

Dr. Kambe and his colleagues discovered that NpO_2 generates a peculiar magnetic order called magnetic octupole in 2006. This is called multipolar order, and it is of a higher order than the conventional dipolar order. “The magnetic octupolar ordering has been expected theoretically, but NpO_2 is the first material to exhibit it. The spin directions of a magnetic octupole are shown with different colors in Fig. 4. I call this “electronic lollipop,” (haha). Uranium (U) and Neptunium (${}_{93}\text{Np}$) are adjacent to each other on the periodic table of elements. Although the crystal structures of NpO_2 and UO_2 are identical, magnetic octupoles are not generated in UO_2 . The presence of one additional 5f electron in NpO_2 leads to the generation of magnetic octupoles in it, but the reason underlying this phenomenon has not been clarified yet. We are also promoting research on AmO_2 , the order of which has not been identified at all. In contrast, it is known that PuO_2 does not have any order.”

The specific heat of uranium superconducting compound, URu_2Si_2 (${}_{44}\text{Ru}$: ruthenium, ${}_{14}\text{Si}$: silicon) changes considerably at 17.5 K, and some order is created, and this order is unknown thus far. “Our precise measurement of the magnetism of this material revealed a novel magnetic order. Some say that this is the first known material in which a magnetic 32-polar order is generated. This order is beautiful in appearance, like a chrysanthemum flower made of electrons (Fig. 5). This material becomes superconducting at

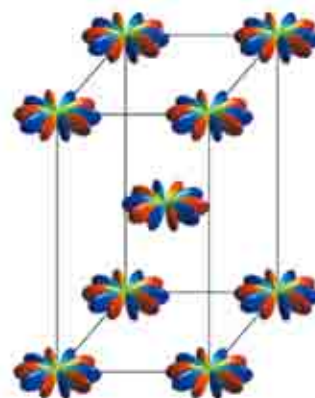


図5 URu_2Si_2 で予想される磁気三十二極子秩序。

ここでも菊花形はUの5f電子の分布、色はスピンの方向を表している。中心にいる花だけ、色つまりスピン方向が逆になっている(反強秩序になっている)。

Fig. 5 Magnetic 32-polar ordering expected in URu_2Si_2

The chrysanthemum-flower-like shape denotes the distribution of 5f-electrons, and the colors denote the spin directions. The colors or the spin directions of only the flower in the center are opposite to those of the others (antiferroic multipolar order).

ている。「磁気八極子をつくることが分かった NpO_2 や、 AmO_2 は MOX 燃料に入っています。代表的な燃料である UO_2 や PuO_2 の物性についても、実はまだよく分かっていないことがあります。しかし、極低温での物性は燃料設計には必要ないという人もいます。原子力の燃料は、燃やしたときに熱がどこかに蓄積して溶けてしまわないように設計する必要があります。私たちが調べているアクチノイド化合物の磁気秩序や比熱などの基本物性は、燃料の熱の伝わり方などのシミュレーションに貢献できると思います」

アクチノイドのスピン트로ニクス研究

神戸 GL たちは最近、まったく新しい研究を始めた。アクチノイドを、スピン트로ニクスに利用する研究だ。従来のエレクトロニクスでは、主に電荷の性質が利用されてきた。コンピュータは、トランジスタに電流が流れるか流れないかを 1 と 0 に対応させて計算を行っている。トランジスタなどの素子を微細化することで、コンピュータの高集積化・高速化が実現されてきたが、それも限界に近づいているといわれている。そこで、電子の電荷に加えて、スピンも情報処理に利用するスピントロニクスの研究が進められている。

電子が原子核の周りを公転する状態は電流が円形に流れていると見なすことができ、それに伴って磁場（軌道角運動量）が生まれる。それが電子のスピンに大きな影響を与えることがある。それをスピン軌道相互作用と呼ぶ。

「スピンを情報処理に利用するには、ビスマス ($_{83}\text{Bi}$) やプラチナ ($_{78}\text{Pt}$) などスピン軌道相互作用が強い元素を使います。ウランもスピン軌道相互作用がかなり強いことが知られています。私はウランなどのアクチノイドが、スピントロニクスにどれくらい有用かを調べる実験を始めました。それはおそらく世界で誰もやっていない研究です」

一眼レフカメラのレンズには、微量のトリウム ($_{90}\text{Th}$) が加えられ機能を高めているものがある。「ウランなどのアクチノイドも微量を混ぜることで、新しいスピントロニクス物性を引き出せるかもしれません。また、放射能が強い廃炉の現場で使うことができる情報機器の材料としてアクチノイドを利用できる可能性があります」

神戸 GL はこれからも、アクチノイドの面白い物性を探究し、応用にも貢献していくつもりだ。

(取材・執筆：立山 晃／フォトンクリエイト)

temperatures below 1.5 K. This may be a completely new type of superconductivity based on fluctuations of the magnetic 32-polar order.”

Dr. Kambe believes that understanding the basic properties of actinide compounds would be useful from the viewpoint of fuel design in nuclear power generation. “ NpO_2 and AmO_2 , which have been found to generate magnetic octupoles, are categorized as mixed oxide (MOX) fuels. Knowledge about the physical properties of UO_2 and PuO_2 , which are typical fuels, is not very detailed. However, some say that knowledge of physical properties at extremely low temperatures is not necessary for fuel design. Fuel for nuclear power is designed such that heat does not accumulate somewhere they are burned and the fuel itself does not melt. I believe the basic physical properties of actinide compounds that we are investigating, such as magnetic order and specific heat, will contribute to the simulation of heat conduction of fuel.”

Spintronics research using actinides

Dr. Kambe and his colleagues have started completely new research area recently—the use of actinides for spintronics. The property of charge has been mainly used for conventional electronics. Computers calculate based on whether electric current flows or not through a transistor to one and zero. Miniaturization of the elements of a transistor has helped realize large-scale integration and facilitated the development of computers with high processing speeds, which is now thought to be approaching the upper limit. Therefore, research on spintronics, where electron spin is used in addition to electron charge for processing information.

The situation in which electrons revolve around a nucleus can be thought of as electric current flowing in circle, along with simultaneous generation of a magnetic field (orbital angular momentum). This phenomenon is called spin orbit coupling, and it can exert a great influence on electron spin.

“To use spins for information processing, elements with strong spin-orbit interaction, such as bismuth ($_{83}\text{Bi}$) and platinum ($_{78}\text{Pt}$), are used. Uranium, too, is known to have very strong spin-orbit interactions. I have started experiments to investigate the usefulness of actinides such as uranium for spintronics. This is probably the first such attempt worldwide.”

Small amounts of thorium ($_{90}\text{Th}$) are added to the lenses of some single-lens reflex cameras to enhance their functionality. “Adding small amounts of actinides such as uranium may help develop new spintronics physical properties. It may be possible to use actinides as materials for fabricating information devices to be used in the decommissioning of highly radioactive sites.”

Dr. Kambe will continue to investigate the interesting and unique physical properties of actinides and contribute to the development of their applications.