

新規なアクチノイド化合物の創成と エキゾチック磁性・超伝導の探索



新規なアクチノイド化合物の創成と
エキゾチック磁性・超伝導の探索グループ

芳賀芳範

1. はじめに

ウランやプルトニウムを含むアクチノイド元素は、核燃料及びその副産物として重要である一方、これらは磁性や超伝導など、様々な現象の舞台ともなっている。これらの中で天然に存在するウランについては、伝導電子の有効質量が増大している重い電子状態や、エキゾチック超伝導が発見され、先端基礎研究センターの主要テーマのひとつとして研究が行われて来た。

最近、プルトニウムを含む化合物PuCoGa₅やPuRhGa₅が、従来の重い電子系超伝導体に比べて一桁高い温度で超伝導転移することが報告され、ウラン以降のアクチノイド元素 – 超ウラン元素 – への関心が

高まっている[1,2]。本グループは、トリウム、ウラン、ネプツニウム、プルトニウム化合物の純良単結晶育成と低温物性研究を行う国内唯一の拠点として発足した。

アクチノイド元素やその化合物を特徴づけているのは、これらの元素が持つ5f電子である。アクチノイド単体金属では、トリウムからネプツニウムまでの軽アクチノイドでは5f電子は伝導電子となり、結晶中を遍歴するが、アメリカシウム以降の重アクチノイドではむしろ原子核付近に局在すると考えられている。この振舞いは、単体金属中の原子1個が占める平均半径(Wigner-Seitz半径)を比較するとよくわかる。図1に示すように、5f電子が遍歴することによって軽アクチノイド元素のイオン半径は小さく、重アクチノイドでは5f電子は原子内にとどまるためにそのイオン半径は大きい。プルトニウムはまさに両者の中間に位置する。3価のイオンが安定なランタノイドとは対照的である。このように、5f電子が環境によりその性質を変化させることが、様々な物理現象を引き起こす原因になっていると考えられている[3]。一方、5f電子の振舞いがイオン半径と結びついていることは、圧力により原子間距離を変化させることにより5f電子状態を積極的に変化させうることを示している。

本グループでは、様々なアクチノイド化合物を創成し、これらが示すエキゾチックな物性を探索することを目的とする。特に、アクチノイド原料の精製から世界最高純度の単結晶育成を行い、その電子状態を明らかにするとともに新たな物理現象を探索していく。ここでは、研究の上で大きなウェイトを占める物質探索

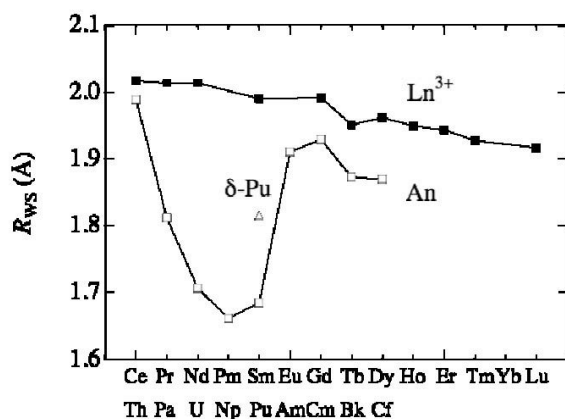


図1 アクチノイド (An) 及びランタノイド (Ln) 単体金属のWigner-Seitz半径。

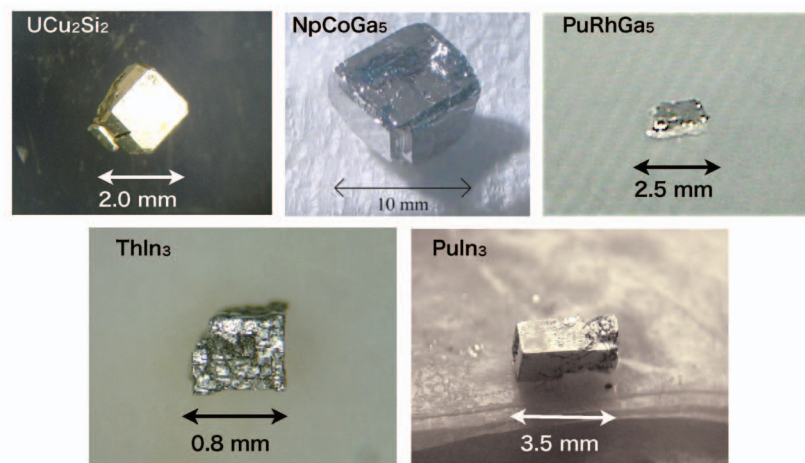


図2 フラックス法で育成したアクチノイド化合物単結晶。

と純良単結晶育成、及び超高压下での物性研究について紹介する。

2. アクチノイド化合物の純良単結晶育成

アクチノイド元素の中で、天然に存在するのはトリウムとウランだけであり、ネプツニウム以降の超ウラン元素は原子炉内の核反応によって生成する人工元素である。超ウラン元素は全て放射性元素であり扱いは難しく、原料自身も非常に貴重であるが、先端基礎研究センターでのウラン化合物研究により蓄積された様々な結晶育成手法を超ウランに適用することにより、超ウラン化合物の単結晶育成に成功した。図2に、本グループで育成した単結晶の例を示す[4-8]。ウランに関しては、引き上げ法を初めとする様々な手法が適用できるが、原料が貴重な超ウランについては、収率の良いフラックス法を用いている。

極めて純度の高い単結晶が育成されていることは、極低温でのドハース・ファンアルフェン (dHvA) 振動の観測により示されている。dHvA効果は、金属のフェルミ面を決定する協力的な手段であるが、極めて高純度の試料と、極低温及び強磁場が要求される。本グループは、PuIn₃において、dHvA効果によるフェルミ面の観測に初めて成功し、バンド理論との対比により5f電子が遍歴状態にあることを示した(図3)[8]。プルトニウム化合物のdHvA効果観測は世界でも例がな

い。その理由は、プルトニウムの強い放射能による試料の劣化のためである。育成された試料は、これを補うだけの高い純度を持っていたことが証明されたが、結晶育成してから2週間には試料の劣化のためdHvA振動は観測されなくなった。

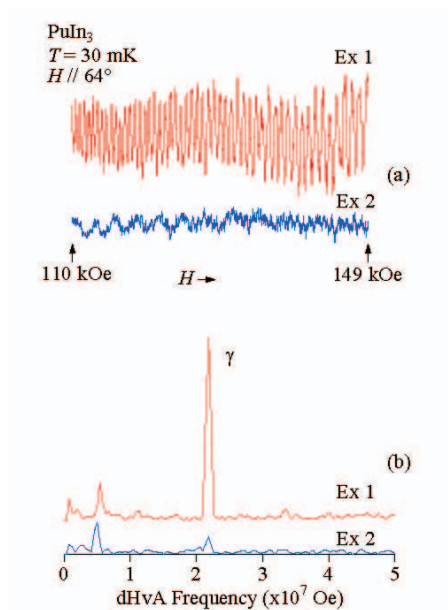


図3 PuIn₃で観測されたdHvA振動。Ex2は、Ex1の9日後に同じ条件で測定されているが、振動振幅が著しく減少している。

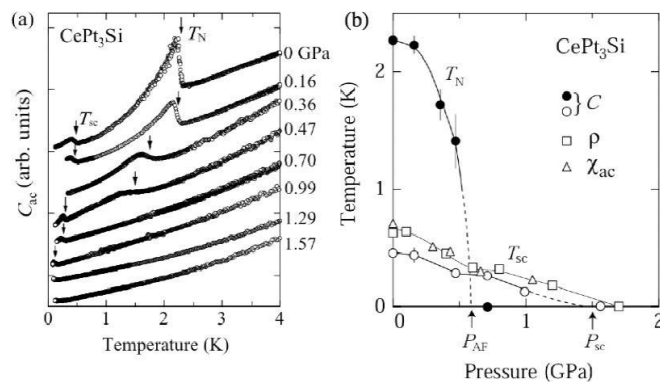


図4 重い電子系超伝導体CePt₃Siの (a) 圧力下比熱測定と (b) 圧力相図

3. 超高压下での物性測定

圧力は、物質の原子間距離を変化させ、それに伴い電子状態を変化させる。特にアクチノイドでは、最初に述べたように大きな変化が期待出来る。これまでに、ウランや希土類化合物について圧力下の物性測定が行われ、磁気秩序状態から非磁性、超伝導への移り変わりが報告されている。本グループの特徴は、従来あまり行われてこなかった圧力下の比熱測定を精密に行うことにより、熱力学的物理量の測定により相転移の研究を行うことにある。図4には、重い電子系超伝導体CePt₃Siの比熱測定により観測された反強磁性及び超伝導転移を示す[9]。反強磁性転移 (T_N) は、超伝導転移 (T_{sc}) に比べて低い圧力で消失する。現在は3 GPaまでの圧力領域での実験を行っているが、これをより高い圧力、そしてより静水圧に近い質の高い圧力での研究に発展させたい。

4. 最後に

アクチノイド化合物は様々な現象の宝庫であるが、超ウランでは核燃料または放射性元素としての規制のもとで研究を行う必要があるため、多くの人々の協力により初めて可能となった。ここで紹介した研究は、本グループのメンバー(松田達磨、立岩尚之、酒井宏典、池田修悟、山本悦嗣、中村彰夫)に加え、東北大学金属材料研究所(青木大、本間佳哉、塩川佳伸)、大阪大学(撰待力生、大貫惇睦)、京都産業大学(山上浩志)及び原子力機

構原子力基礎工学研究部門(中島邦久、荒井康夫)との共同研究である。

参考文献

- [1] J. L. Sarrao, L. A. Morales, J. D. Thompson, B. L. Scott, G. R. Stewart, F. Wastin, J. Rebizant, P. Boulet, E. Colineau, G. H. Lander : Nature (London) **420**, 297 (2002).
- [2] F. Wastin, P. Boulet, J. Rebizant, E. Colineau, G. H. Lander: J. Phys.: Condens. Matter **15**, S2279 (2003).
- [3] H. R. Ott and Z. Fisk: in Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides, ed. A. J. Freeman and G. H. Lander (Elsevier Science, Amsterdam, 1987) Vol. 5, Chap. 2, p. 85.
- [4] T. D. Matsuda, Y. Haga, S. Ikeda, A. Galatanu, E. Yamamoto, H. Shishido, M. Yamada, J. Yamaura, M. Hedo, Y. Uwatoko, T. Matsumoto, T. Tada, S. Noguchi, T. Sugimoto, K. Kuwahara, K. Iwasa, M. Kohgi, R. Settai, Y. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1552 (2005).
- [5] D. Aoki, Y. Homma, Y. Shiokawa, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Haga, R. Settai, Y. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 1665 (2004).
- [6] Y. Haga, D. Aoki, T. D. Matsuda, K. Nakajima, Y. Arai, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y.

- Homma, Y. Shiokawa, Y. Onuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1698 (2005).
- [7] T. D. Matsuda, Y. Haga, S. Ikeda, H. Shishido, R. Settai, H. Harima, Y. Onuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 3276 (2005).
- [8] Y. Haga, D. Aoki, H. Yamagami, T. D. Matsuda, K. Nakajima, Y. Arai, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Homma, Y. Shiokawa, Y. Onuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2889 (2005).
- [9] N. Tateiwa, Y. Haga, T. D. Matsuda, S. Ikeda, T. Yasuda, T. Takeuchi, R. Settai, Y. Onuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1903 (2005).

