

超ウラン元素のフロンティアを探索する

芳賀 芳範 アクチノイド化合物磁性・超伝導研究グループ

2007年、東北大学と日本原子力研究開発機構（JAEA）の芳賀芳範 主任研究員らによる共同研究グループは、ネプツニウム化合物として世界初の超伝導体 $NpPd_5Al_2$ を発見した。ネプツニウムのように、ウランよりも原子番号が大きい元素は、超ウラン元素と呼ばれる。超ウラン元素は天然には存在しない人工元素で、強い放射能を持つため扱いが難しく、法規制も厳しい。そのため、超ウラン元素やその化合物はまだよく調べられていない、物質科学のフロンティアとなっている。芳賀主任研究員たちは、ウラン研究で培ってきた技術を駆使して、新たな超ウラン化合物を探し出し、その性質を詳しく調べる研究を進めている。その研究から、超伝導のメカニズムなど、物質科学に革新をもたらす知見が得られると期待されている。

一夜にして世界が変わる

「電気抵抗のデータが、おかしい」。2007年2月、今回の発見の立役者である東北大学の青木 大 助手（金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター、現・フランス原子力庁研究員）から、芳賀芳範 主任研究員のところへ連絡が来た。ネプツニウムとパラジウムの化合物を合成し、その電気抵抗を測ったところ、5K（-268）でゼロになってしまったというのだ。

「まさか」。それが芳賀主任研究員の感想だった。ネプツニウム化合物は超伝導体にはならない、というのが物質科学の常識だったからだ。

「物質科学の醍醐味は、今回の発見のように従来の常識がいっぺんに覆る、一夜にして世界が変わることです」と語る芳賀主任研究員。常識を覆すネプツニウム化合物の超伝導を発見した気分は？「まさに やった！ 」という感じですね。今回の発見は、東北大学との緊密な共同研究のたまもの。そして、私たちの長年の研究の集大成といえる成果ですから」

実は、JAEAの研究者といえども、超ウラン元素の超伝導や磁性を調べる物性研究は、これまでに

例がなかった。「私たちは1995年ごろからウランを使った物性の実験を行ってきましたが、超ウラン元素は扱ったことすらありませんでした。それくらい規制が厳しいんです。しかし、せっかくJAEAにいるのだから、いつかは超ウラン元素の物性を調べる研究をしたいという希望を持っていました」

プルトニウム化合物超伝導体の衝撃

状況を変える出来事が、2002年にあった。アメリカ・ロスアラモス研究所でプルトニウム化合物の超伝導体が初めて発見されたのだ。「これで、私たちも超ウラン元素の研究ができるかもしれないと思いました。実際、この発見により超ウラン元素の物性研究の重要性が認識され、私たちが研究を開始する原動力になりました」

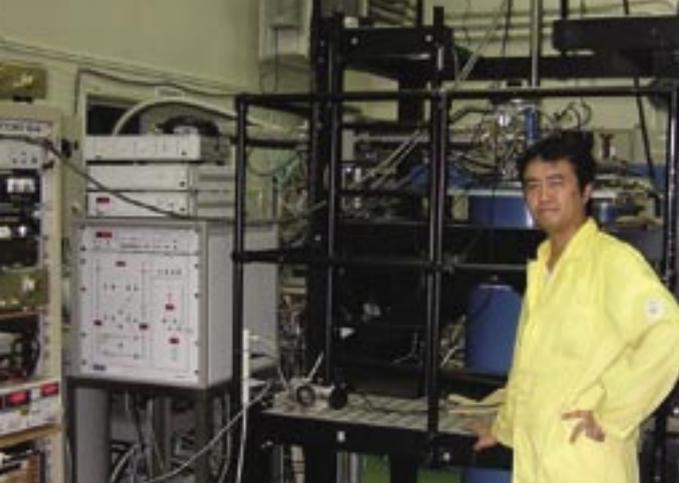
プルトニウム化合物の超伝導体の発見は、それだけ科学的インパクトのあるものだった。「核燃料であるプルトニウムの化合物だという驚きとともに、転移温度が約18Kと高かったからです」

物質の電気抵抗が、ある温度（転移温度）以下で急にゼロになる超伝導は、1911年に水銀で最初に発見された。1957年には、超伝導のメカニズムを説

ランタノイド	57 La ランタン	58 Ce セリウム	59 Pr プラセオジム	60 Nd ネオジム	61 Pm プロメチウム	62 Sm サマリウム	63 Eu ユウロピウム	64 Gd ガドリニウム	65 Tb テルビウム	66 Dy ジスプロシウム	67 Ho ホルミウム	68 Er エルビウム	69 Tm ツリウム	70 Yb イットルビウム	71 Lu ルテチウム
アクチノイド	89 Ac アクチニウム	90 Th トリウム	91 Pa プロトアクチニウム	92 U ウラン	93 Np ネプツニウム	94 Pu プルトニウム	95 Am アメリシウム	96 Cm キュリウム	97 Bk バークリウム	98 Cf カリホルニウム	99 Es アインスタイニウム	100 Fm フェルミウム	101 Md メンデレビウム	102 No ノーベリウム	103 Lr ローレンシウム

図1 ランタノイドとアクチノイド

超ウラン元素



芳賀 芳範（はが よしのり）

1967年、青森県生まれ。理学博士。1995年、東北大学大学院理学研究科博士課程修了。同年、日本原子力研究所先端基礎研究センター研究員。2007年より現職。専門は固体物性。

物性を調べる研究が本格的に始まったのは戦後だが、いまやランタノイドは、さまざまな高性能機器に欠かせない材料となっている。「物質科学の歴史の中でまだよく調べられていない未開拓領域、それがアクチノイド、中でも超ウラン元素なのです。まだよく調べられていない 何といてもそれが研究を行う上で最大の動機です。そこに未知の現象、“宝物”が埋まっていることは間違いない。それを掘り当てていくのが楽しみです」

プルトニウム化合物の“顔”を見た

2005年、芳賀主任研究員たちは、東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター 塩川佳伸教授グループ、JAEA原子力基礎工学研究部門 荒井康夫研究主席グループ、大阪大学大学院理学研究科 大貫惇睦教授グループと共同で、超ウラン元素の研究をスタートさせた。

「とにかく超ウラン元素の実験は大変なんです」と芳賀主任研究員は言う。「まず原料が希少です。しかもアクチノイドは、還元して金属にすることが難しい物質として有名です。ネプツニウムは、東北大学の塩川教授のグループが還元して金属にするテクニックを持っていました。プルトニウムの金属は、JAEAの原子力基礎工学研究部門が持っているものを、少しずつ使わせてもらえることになりました」

原料の純度の問題もある。「物性の研究で大事なポイントは、不純物のないきれいなサンプルをつくることです。普通の元素なら、極めて高い純度に精製された原料が売られているので、それを買ってこればいいんです。しかしウランや超ウラン元素は、精製するところから、自分たちで行わなければいけません」

化合物の合成にも多くの制約がある。「超ウラン元素を扱う作業は、すべて密封されたグローブボックスの中で行うことがJAEAの規則で定められています。例えば、通常の実験で日常に使われる刃物なども、厳しい管理の下に使用しなければなりません。このように扱いが難しい超ウラン元素ですが、それを核燃料として研究している人はJAEAにたくさんいます。その人たちの支援や東北大学金属材料研究所などとの緊密な連携により、超ウラン元素の研究をスタートすることができました」

明する「BCS理論」が提唱され、その提唱者たちには1972年にノーベル物理学賞が贈られた。

しかしその後、BCS理論では説明できない“非BCSの超伝導現象”が見つかり始めた。一つは、1986年に発見され、社会的フィーバーを巻き起こした銅酸化物系の高温超伝導である。現在、その転移温度の最高記録は160Kにまで達している。もう一つは、それ以前の1970年代後半から見つかり始めたセリウムやウラン化合物の超伝導だ。その転移温度は1Kほどの極低温。これらの非BCSの超伝導メカニズムは、物質科学における大きな謎となっている。

「プルトニウム化合物の18Kという転移温度は、ちょうどその中間です。非BCSの超伝導のメカニズムを統一的に説明できるかもしれない、という期待が広がったのです」

非BCSの超伝導は、いずれも「強相関電子系」の現象である。電気をよく通す金属の中では、いくつかの電子が原子核から離れ、自由に動き回っている。このように自由に動き回れる電子が、電気を伝える伝導電子(自由電子)だ。一方、強相関電子系では、電子同士が互いに強く反発し合い動きにくい状態になっている。強相関電子系の中でも、セリウムやウラン、プルトニウムが持つ f 軌道の電子(f 電子)は、「重い電子」と呼ばれる状態を示す。

「物質の状態を少し変えると、原子核の周りを回っていた f 電子が離れ、伝導電子になります。しかし、動きにくい電子が無理矢理に動かされている状態なので、普通の伝導電子に比べて数百倍から千倍も質量が重くなっているように見えるのです」

この f 電子が示す現象の一つが超伝導である。「 f 電子には、ほかにもいろいろな面白い現象があります。 f 電子の研究はセリウムなどのランタノイド(4 f 電子系)で始まり、やがてアクチノイド(5 f 電子系)でも行われるようになりましたが、実際にはウランまでしかよく調べられていませんでした(図1)」

そもそも、化学的な分離が難しいランタノイドの

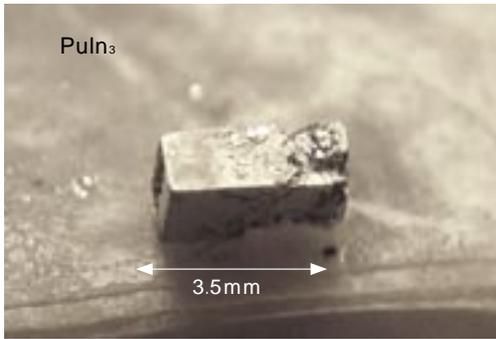


図2 プルトニウム化合物PuIn₃の単結晶

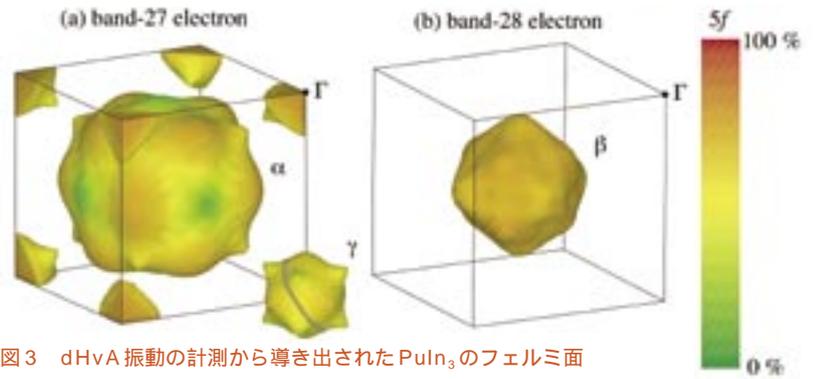


図3 dHvA 振動の計測から導き出されたPuIn₃のフェルミ面

「物質科学の研究で大事なことは、自分たちの手で新しい物質を合成し、その物性を計測することです」と語る芳賀主任研究員。その研究グループの強みの一つは、伝導電子が動く「フェルミ面」を直接測る技術を持っていることだ。「フェルミ面は金属の“顔”といわれ、物性を決める重要な要因です。私たちの研究グループは、これまでランタノイドやウラン化合物のフェルミ面を観測し、数々の発見をしてきました。私たちが超ウラン元素の実験を始めたとき、まだプルトニウム化合物のフェルミ面の測定に成功した例は世界にありませんでしたので、それに挑戦することを研究の大きな柱の一つにしました」

芳賀主任研究員たちは、フェルミ面を調べるために、ドハース・ファンアルフェン(dHvA)振動を計測する。「サンプルを極低温に冷やし、磁場をかけると、一定方向に伝導電子が回り始め、dHvA振動を起こします。それを測定することで、フェルミ面の形を知ることができます」

ただし、プルトニウム化合物には、dHvA振動の計測に二つの大きな障害がある。放射性物質であるプルトニウムは、崩壊を起こす。それに伴い発熱すること、サンプルの化合物に欠陥ができてdHvA振動が乱されてしまうことだ。「サンプルをうまく冷やして、崩壊が起きる前に素早く計測する必要があります」

2005年、芳賀主任研究員たちはこれらの障害を

克服して、プルトニウム化合物のフェルミ面の計測に世界で初めて成功した(図2・図3)。「この計測によって、フェルミ面を動くf電子がどのくらい重いのか、それを直接計測することもできました」。今回の計測に使用したサンプルPuIn₃は超伝導体ではないが、その計測データは、プルトニウム化合物の超伝導現象を理解する上での重要な知見となる。

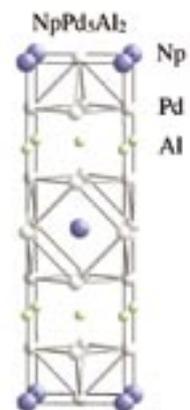
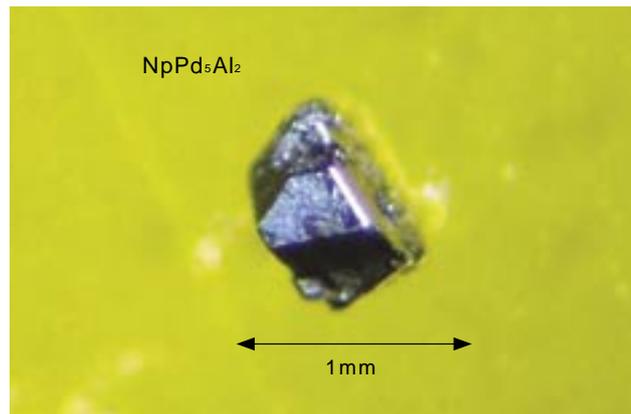
さらに芳賀主任研究員たちは、サンプルに圧力をかけるというユニークな実験も進めている。「圧力をかけると原子同士の間隔が狭くなり、原子核に捕らえられていたf電子が移動しやすくなり、伝導電子に変わる場合があります。そのとき面白い現象が起きる可能性があるのです。このような実験はランタノイドで行われてきましたが、私たちは超ウラン化合物で実験を進めています」

ネプツニウム化合物の超伝導体を発見

2007年、東北大学と芳賀主任研究員らの共同研究グループは、新しい物質の探索で大きな成果を生み出した。それが冒頭で紹介したネプツニウム化合物の超伝導体の発見である。

「実は、私たちはすでに知られているネプツニウムとパラジウムの化合物を、新しい合成法でつくる研究をしていたのです。まずウランとパラジウムで新しい合成法を試して、うまくいきそうだ、ということでネプツニウムとパラジウムの化合物に挑戦

図4 超伝導体NpPd₅Al₂の単結晶写真と結晶構造



しました。しかし、できた合成物を調べてみたら、 NpPd_5Al_2 (ネプツニウム・パラジウム5・アルミニウム2)という物質でした(図4)。想定していなかったアルミニウムが含まれているのです」

アルミニウムはどこからやって来たのか。「当初はまったく分かりませんでした。やがて、合成に用いた酸化アルミニウム製の坩堝^{るつぼ}からアルミニウムが溶け出して、化合物に取り込まれたことが分かりました」

従来の常識を覆した超伝導体 NpPd_5Al_2 なぜネプツニウム化合物は超伝導体にはならないと考えられていたのか。「水銀などのBCS理論で説明できる超伝導体は、少し磁場をかけると超伝導状態が壊れてしまいます。ところが強相関電子系の伝導体は、磁場に強いという性質があります。例えばセリウムやウラン、プルトニウムは、それ自体が強力な磁石になっています。そして、ネプツニウムはさらに強い磁石です。さすがにネプツニウムでは磁力が強過ぎて、その化合物は超伝導体にならないだろうというのが、それまでの常識だったのです」。芳賀主任研究員たちは、 NpPd_5Al_2 の性質を詳しく調べ、磁力が非常に強いネプツニウムの化合物がなぜ超伝導を起こすのか、その仕組みに迫っていくつもりだ。

そもそも超伝導状態になるには、電子同士がペアを組む必要がある。マイナスの電荷を持ち反発するはずの電子同士が、どのような引力で結び付きペアをつくるのか。BCS理論では、電荷を帯びた結晶格子との相互作用で、電子がペアをつくる引力を説明した。しかしその引力は弱く、強く反発し合う強相関電子系の電子同士を結び付けることはできない。では、どのような引力が働いているのか。それが非BCS超伝導の謎を解く最大のポイントだ。「まだその引力が生み出される仕組みはよく分かっていませんが、磁力をうまく利用しているのではないかと考えられています」

超ウラン研究がもたらすもの

「超ウラン元素の物性研究は、多くの研究者が関心を持っていますが、実際に研究に携わることができる研究者は世界的にも限られています。現在、海外での研究拠点も、アメリカのロスアラモス研究所とドイツの超ウラン元素研究所の2カ所だけです。そこに私たちJAEA先端基礎研究センターが3番目の拠点として加わり、成長しつつあります」

今回のネプツニウム化合物超伝導体の発見に対して、すぐに海外の二大拠点からお祝いのメッセージ



JAEA 燃研棟のグローブボックスで超ウラン元素を扱う芳賀主任研究員

が届いた。「この分野のさらなる発展につながる重要な研究成果だと評価してくれたのです」

超ウラン元素の研究は、物質科学の発展に大きく貢献すると期待されているが、私たちの暮らしや社会へは何をもたらすのだろうか。強い放射能を持つ超ウラン化合物の超伝導体が、装置などに実用化される可能性はない。ただし、超ウラン元素の研究は大きな波及効果をもたらすだろう、と芳賀主任研究員は言う。「*f*電子系の超伝導の研究を進めることで、高温超伝導を含む強相関電子系の超伝導メカニズムを統一的に説明する理論を築くことができる可能性があります。その統一理論に基づき、もしかしたら室温超伝導体を生み出せるかもしれません」

転移温度が室温の超伝導体の実用化されれば、エレクトロニクスに革命をもたらし、エネルギー問題の解決に大きく貢献する。「現時点では、室温超伝導は難しいだろうと多くの研究者が考えています。しかし、物質科学の歴史を見ると、明日何が起きるか分かりません。それまでの世界が一夜にして変わるのです」

現在は、物質科学に大変革が起きる前夜なのかもしれない。
(取材・執筆:立山 晃)

参考資料

- 2007年5月25日東北大学プレスリリース
「超ウラン・ネプツニウム化合物で初めて超伝導を発見」
- 2005年11月8日JAEA プレスリリース
「プルトニウム化合物のフェルミ面の観測に成功」

Exploring the frontier of transuranium compounds
Yoshinori Haga
Research Group for Magnetism and Superconductivity in Actinide Compounds
In 2007, the first neptunium compound superconductor was discovered by the joint group of Tohoku university and JAEA. Neptunium and other elements with the larger atomic number than uranium are called transuranium element. Transuranium elements, which are produced artificially in atomic reactors, must be handled under strong regulations because of its radioactivity and fissile nature. Therefore, in solid-state science, the transuranium compounds still remain to be explored. Dr.Haga and his group investigate transuranium compounds by using the techniques and knowledges obtained from their uranium compound study, to find a new material showing novel phenomena.