

# アクチノイドの先端科学 — 5f電子が示す磁性と超伝導 —

日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター  
芳賀 芳範



# 茨城県東海村

(原子力機構東海)

## 大洗町

(原子力機構大洗、東北大学)



J-PARC

$\mu$ SR

中性子散乱



単結晶X線回折

物質探索



Spring-8

光電子分光、X線散乱、MCD



JRR-3

中性子散乱 結晶・磁気構造・磁気励起



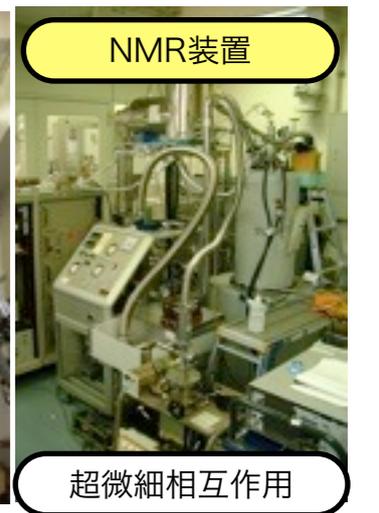
燃研棟GB

Pu化合物作製



dHvA装置

フェルミ面測定



NMR装置

超微細相互作用

# アクチノイドの電子状態

d電子から始まった磁性研究：Fe (3d), Cu (3d) 高温超伝導

4f 電子：希土類 d遷移金属に比べて化学的分離が遅れた。

多くは $R^{3+}$ のイオンが安定。

化学的性質は主に価数で決まる。

5f 電子：天然に存在するアクチノイド Th ( $5f^0$ ), U ( $5f^3$ )

- 2003 -

1 1a																	18 0
1 H	2 IIa											13 IIIa	14 IVa	15 Va	16 VIa	17 VIIa	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	3 IIIb	4 IVb	5 Vb	6 VIb	7 VIIb	8	9 VIIIb	10	11 Ib	12 IIb	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111	112	114	116				

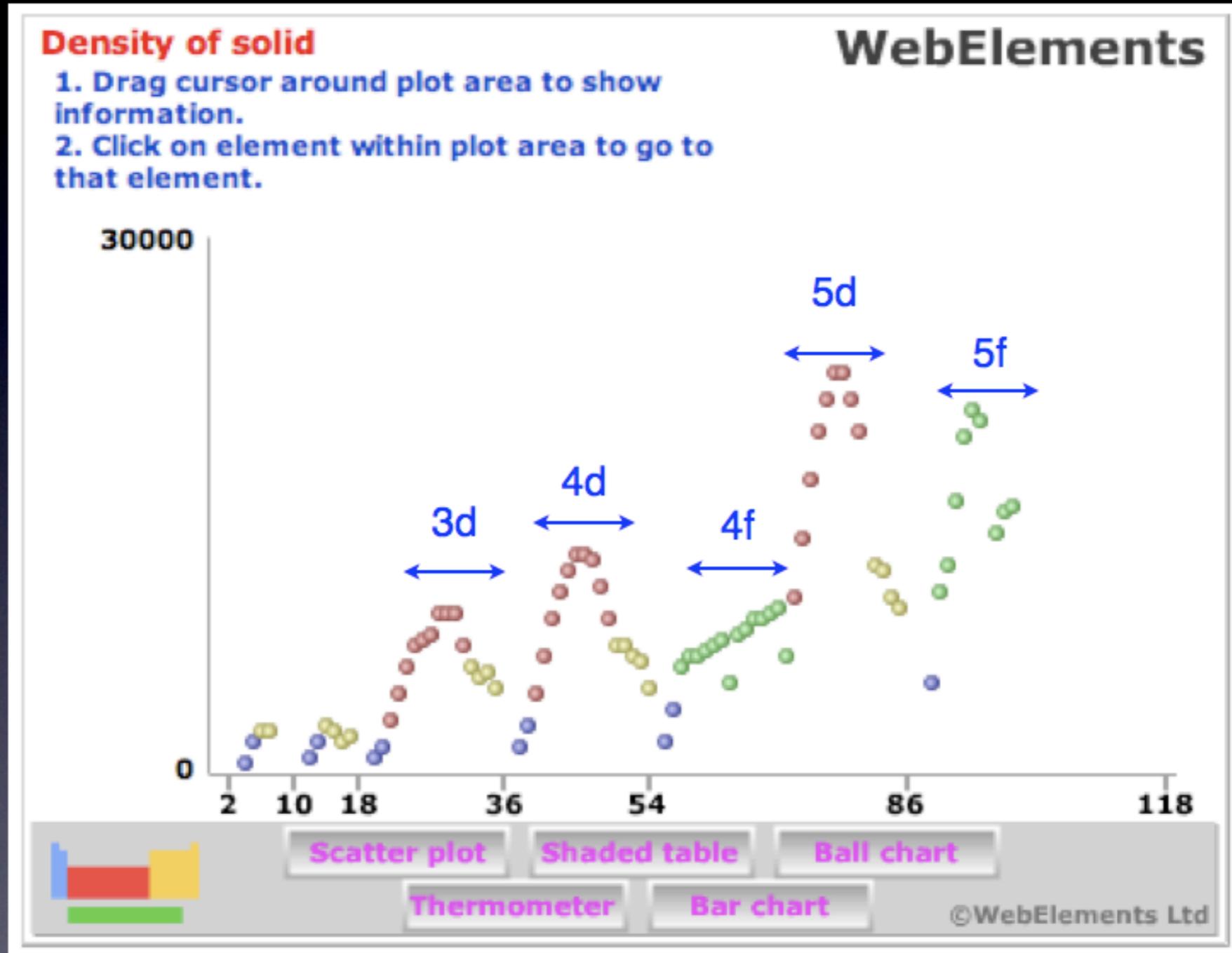
超アクチノイド元素 (超重元素) →

ランタノイド	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
--------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

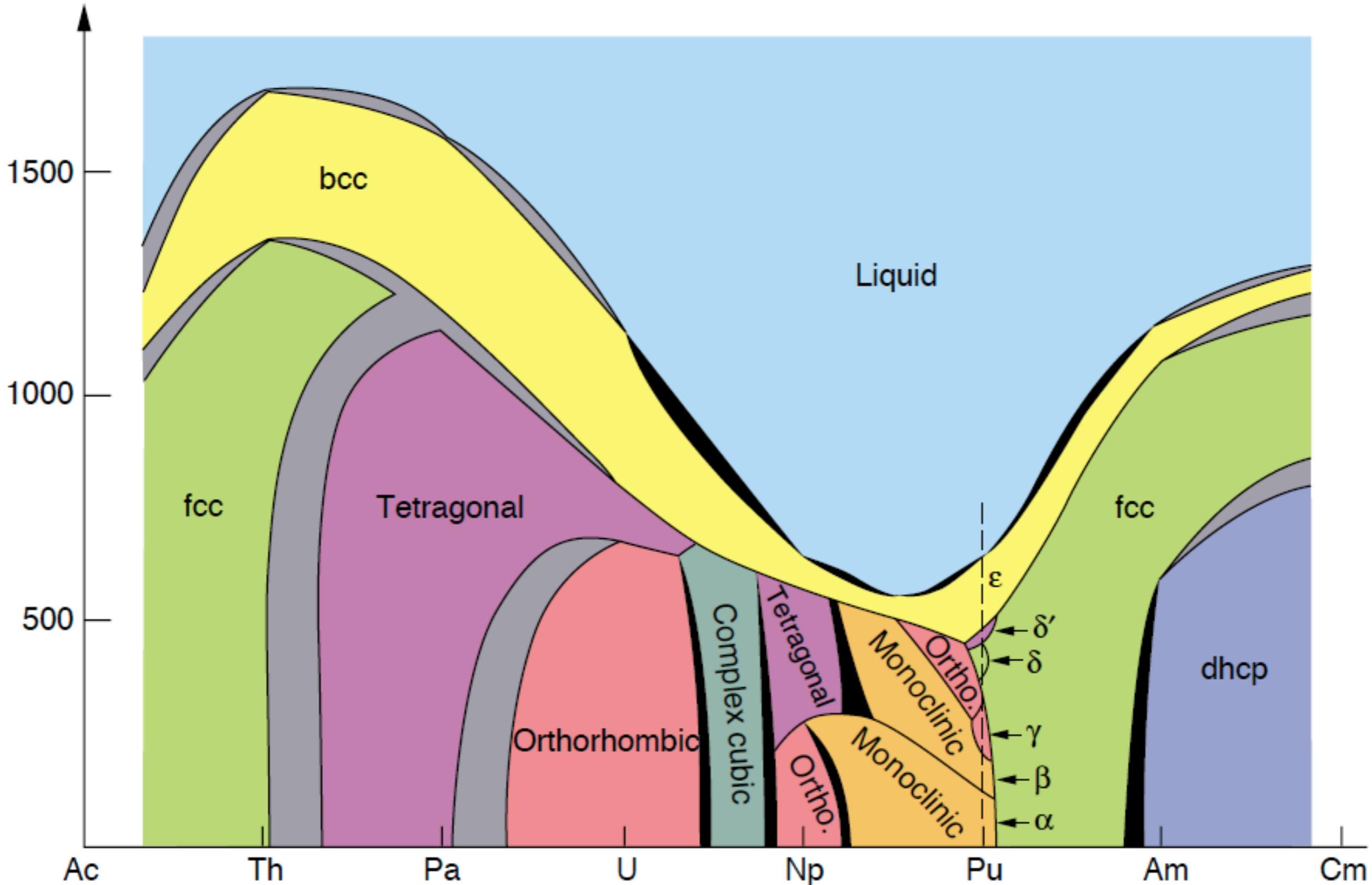
アクチノイド	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
--------	----------	----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

超ウラン元素 →

# 密度で見た周期表



Temperature (°C)



# アクチノイド元素

不完全殻5f電子を持つ元素である

同じ不完全4f電子を持つ希土類と比較して

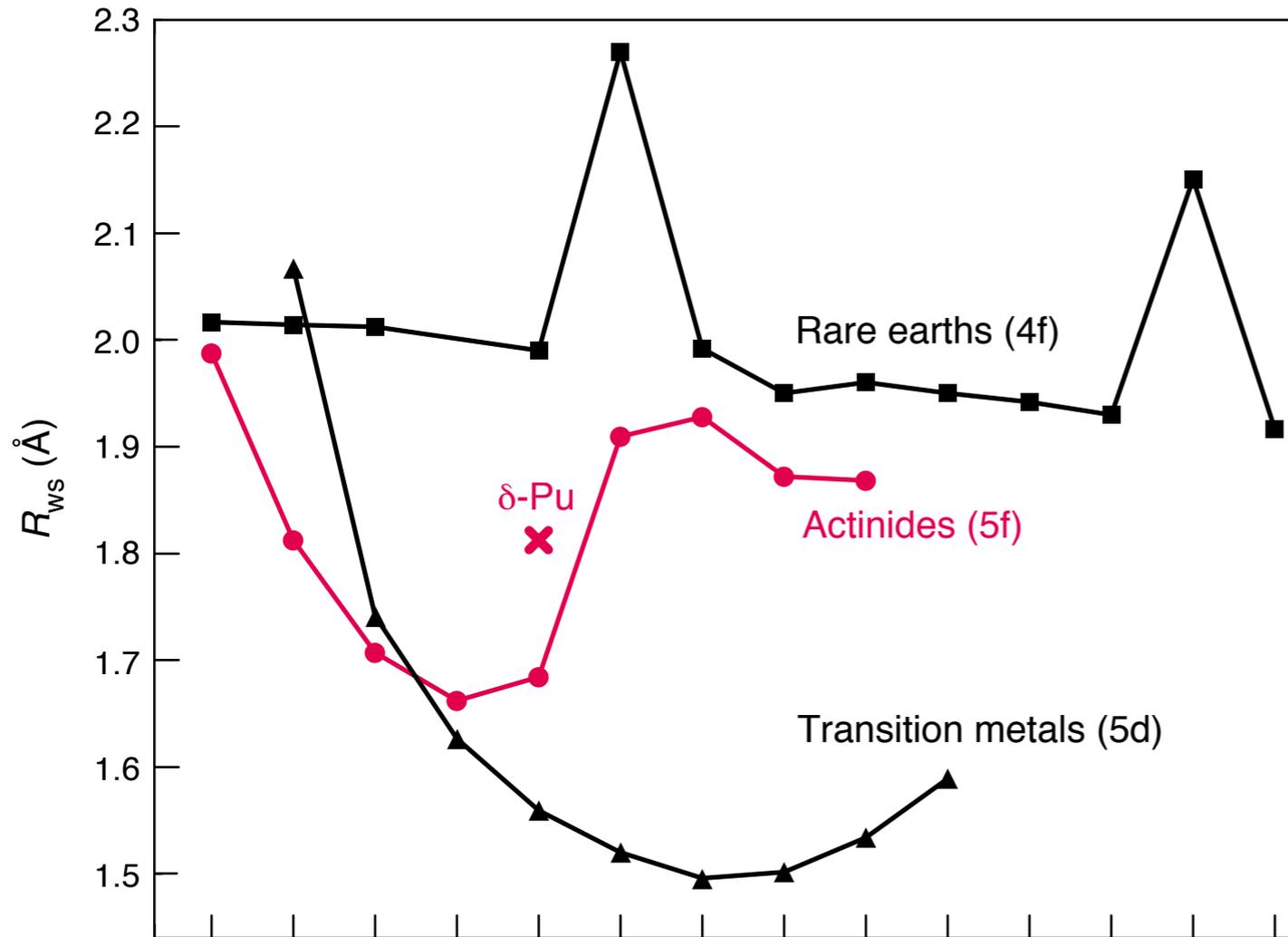
1. 様々な価数をとる。5f電子の不安定性
2. 相対論効果が大きい
3. 一般に、軽アクチノイドでは5f電子は動き回り（遍歴）、重アクチノイドでは局在すると考えられている。

# プルトニウム Pu: $5f^56d^17s^2$

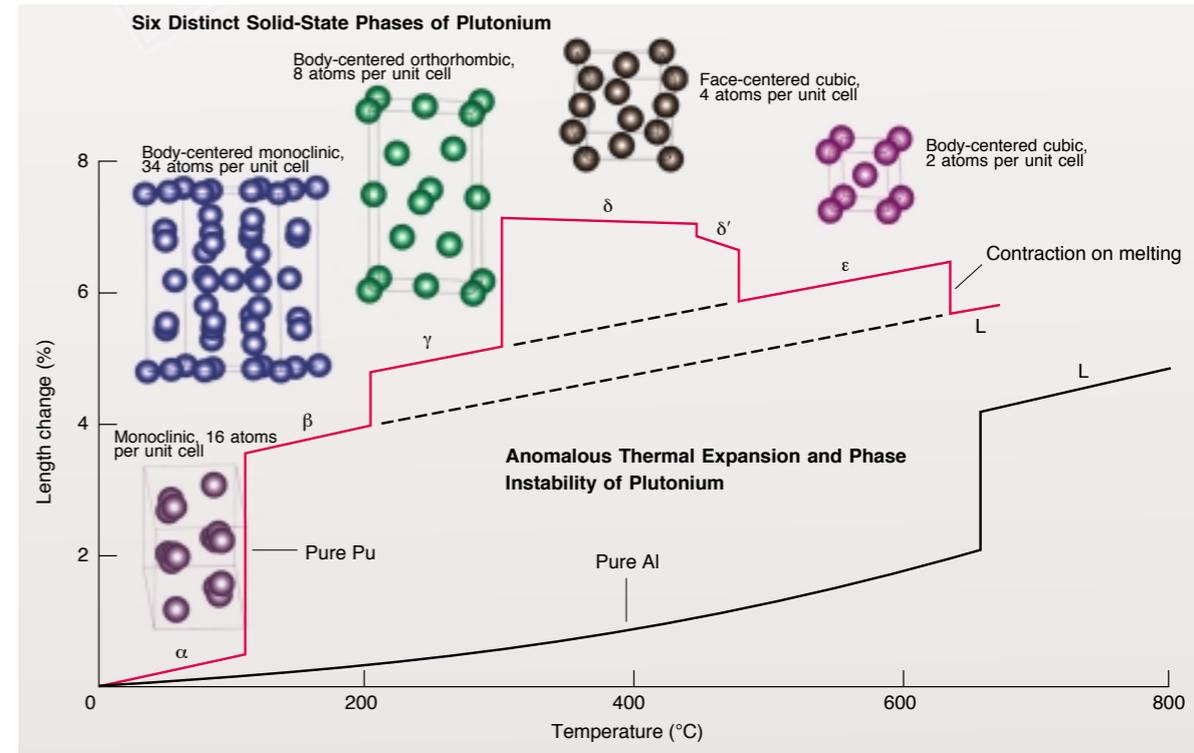


**Each plutonium oxidation state has a characteristic color in solution.**

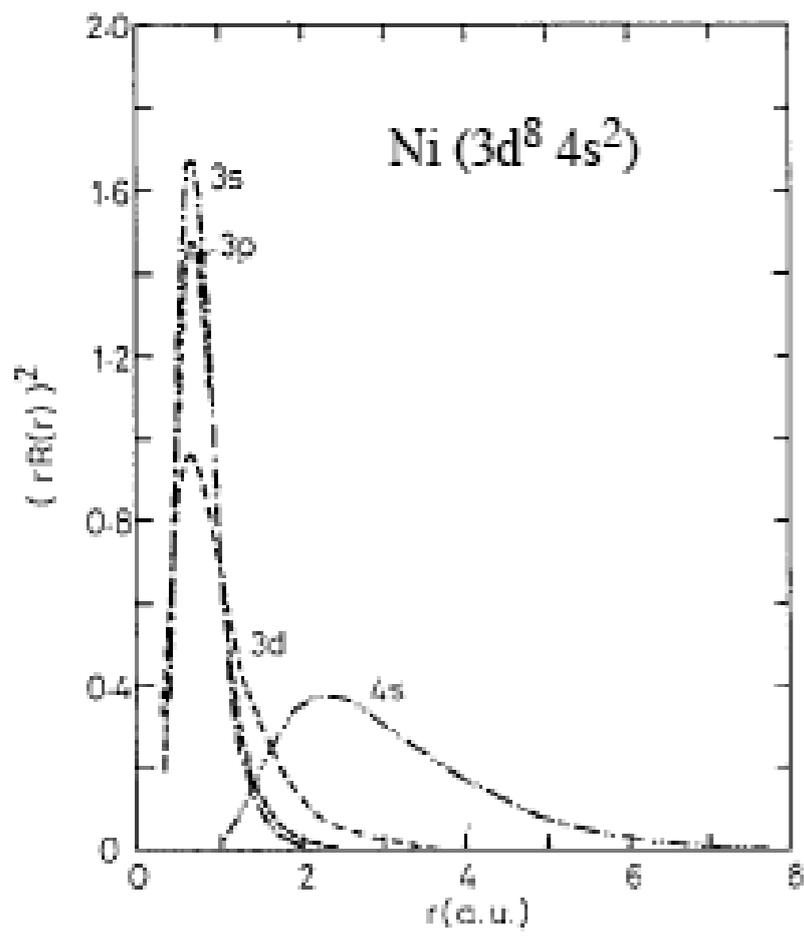
# 5f電子状態の変化：局在⇔遍歴



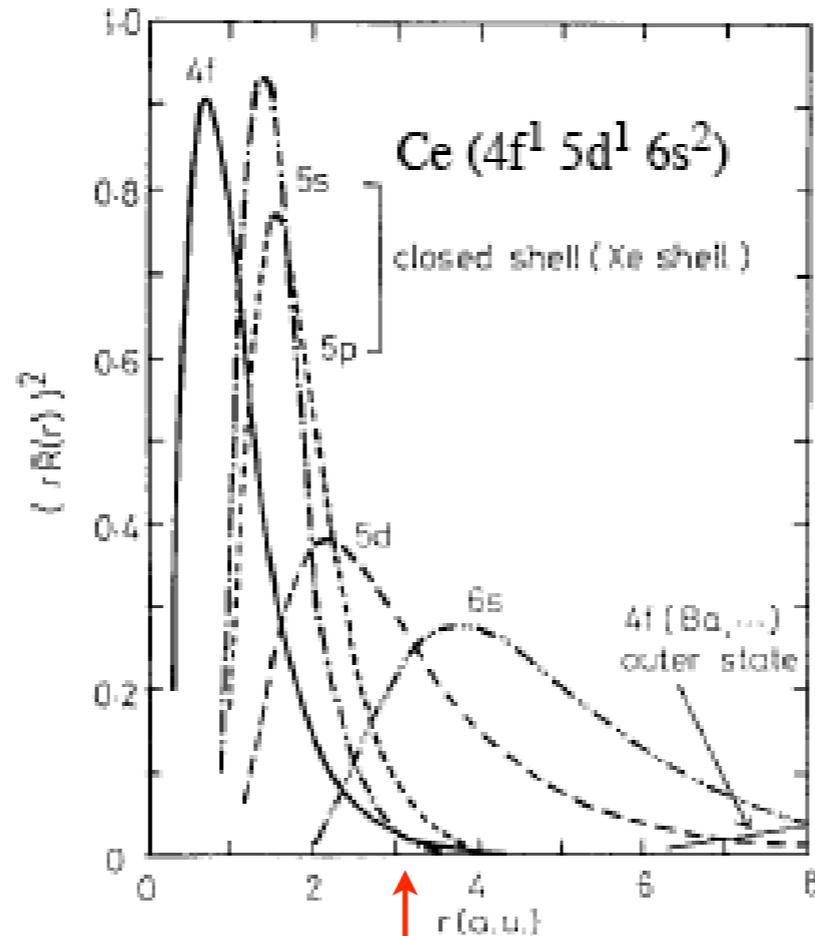
Rare earths: Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu  
 Actinides: Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf  
 Transition metals: La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au



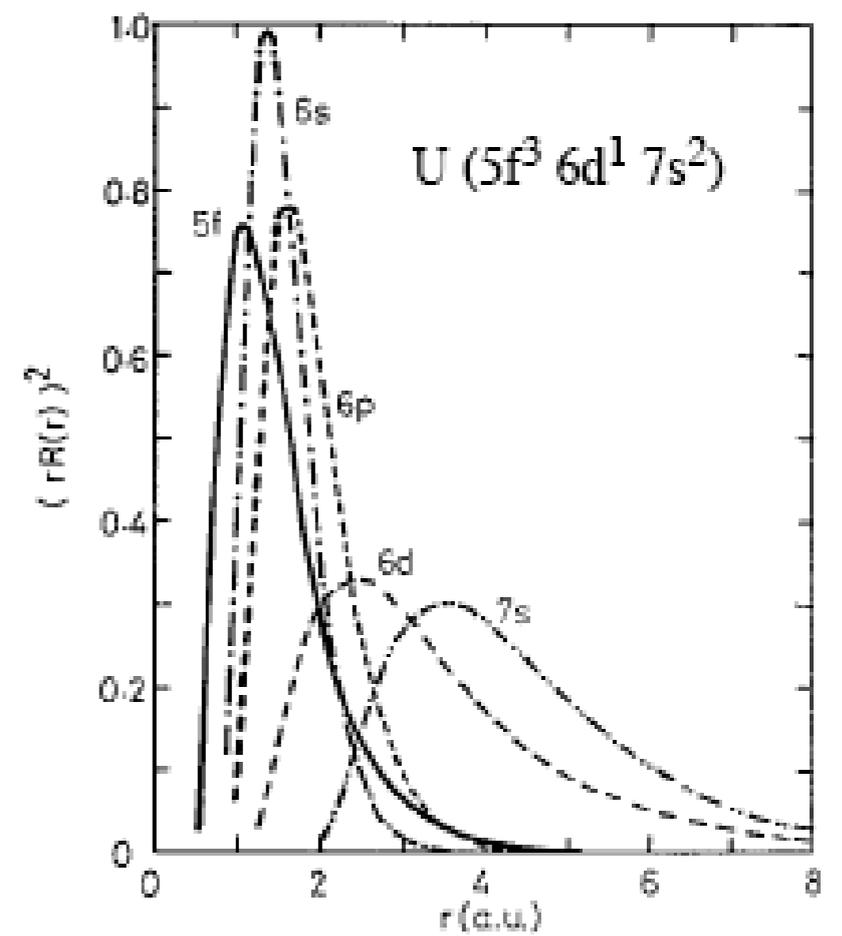
- 磁性の起源：原子に束縛された電子が持つ軌道角運動量とスピン **局在**
- 伝導：価電子となって放出された自由電子が結晶ポテンシャルを感じながら運動。 **遍歴**
- では、5f電子は局在？ 遍歴？



(a)



(b)



(c)

3d: 価電子 (4s) が取り除かれるとむき出し

4f: 閉殻(5s, 5p)に守られている。原子的性格

5f: 原子的性格を保つが、外部の影響も強く受ける

$$m \frac{v^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}$$

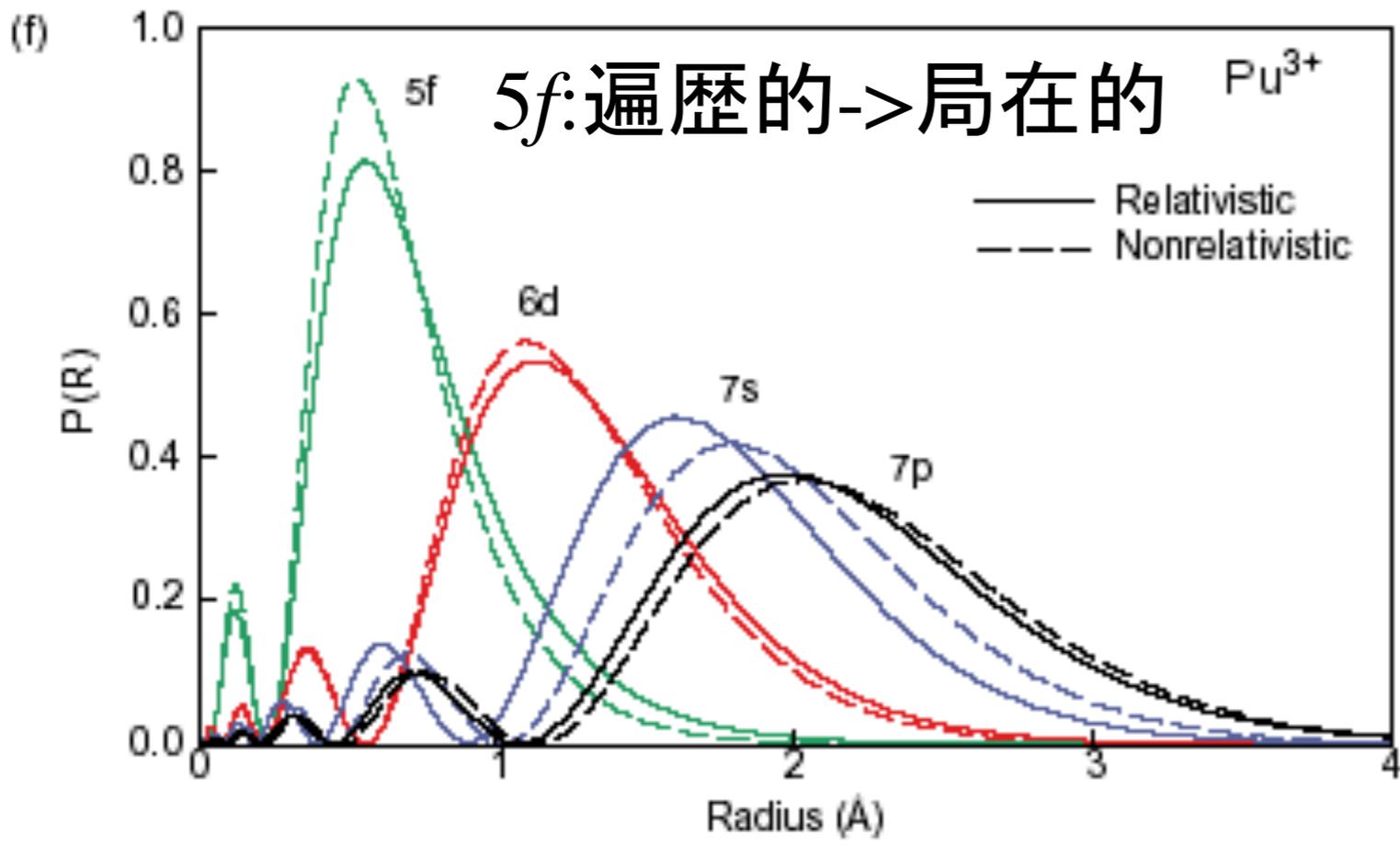
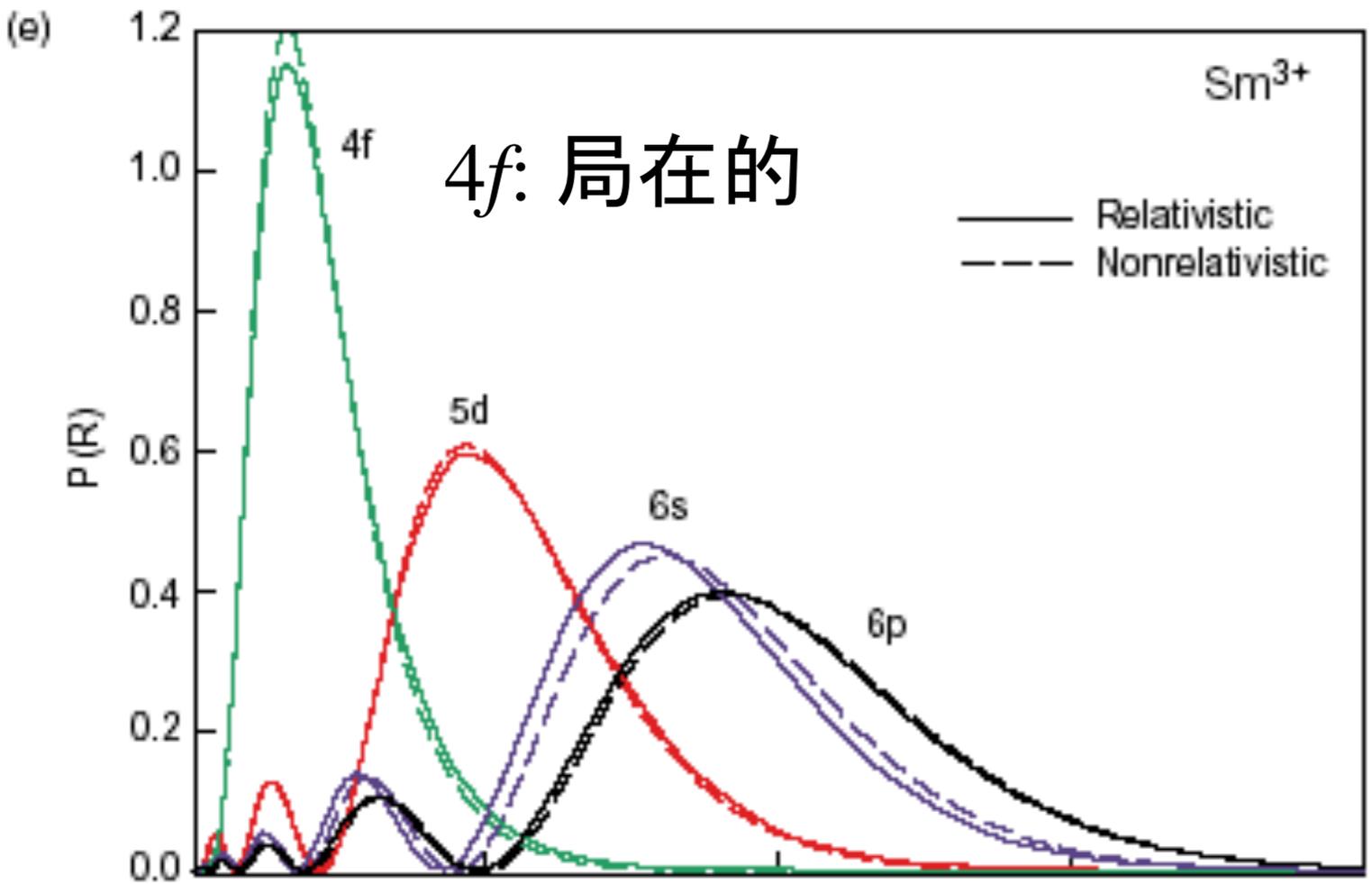
$$mvr = \hbar$$

$$r = \frac{1}{Z} \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{a_B}{Z}$$

$$\frac{v}{c} = Z \frac{e^2}{c\hbar} = \frac{Z}{137}$$

Ce :  $v/c = 0.42$ , U :  $v/c = 0.67$

Ce :  $m/m_0 = 1.19$ , U :  $1.35$



## 相対論的効果

### (1) 直接的効果

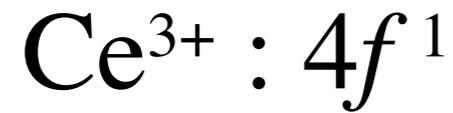
内殻電子およびs電子の軌道半径の収縮

### (2) 間接的効果

直接的効果により, 原子核のポテンシャルがより強く遮へいされる。

外殻電子の軌道半径の拡張

# 局在電子



$f$  状態  $l = 3, l_z = -3, -2, \dots, 3,$

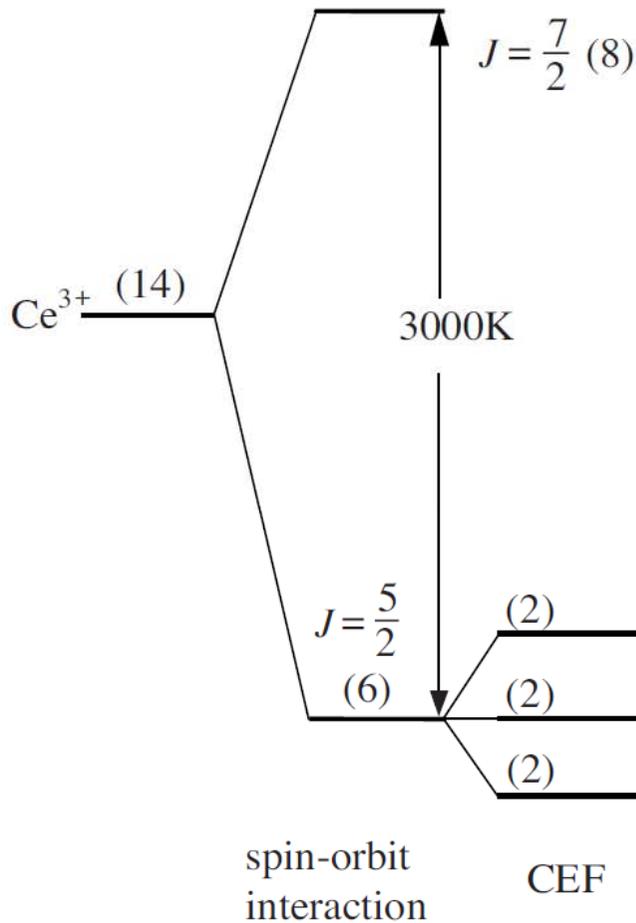
14縮重  $s = \pm 1/2$

Hund's rule :  $L = 3, S = 1/2$

全角運動量  $J = |L - S| = 5/2$  (6重項)

結晶中ではさらに縮退が解ける。

# 「結晶場」効果



低温では、基底状態だけが物性に寄与する。  
磁気秩序などにより 1 重項状態へ。

$$\left. \begin{aligned} R \ln 2 &= \int_0^{T_K} \frac{C_m}{T} dT \\ C_m &= \gamma T \end{aligned} \right\} \gamma = \frac{R \ln 2}{T_K} \simeq \frac{10^4}{T_K} \text{ (mJ/K}^2 \cdot \text{mol)}$$

$$T_K = 5 \text{ K: } \gamma = 2000 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol} \rightarrow \text{CeCu}_6$$

$$T_K = 10^4 \text{ K} = T_F \rightarrow \gamma = 1 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol} \text{ (normal metal)}$$

# 磁化

## 常磁性磁化率 (Curie-Weiss law)

$$\chi(T) = \frac{C}{T + \theta}$$
$$C = \frac{gJ^2 \mu_B^2 J(J + 1)}{3k_B^2 T}$$

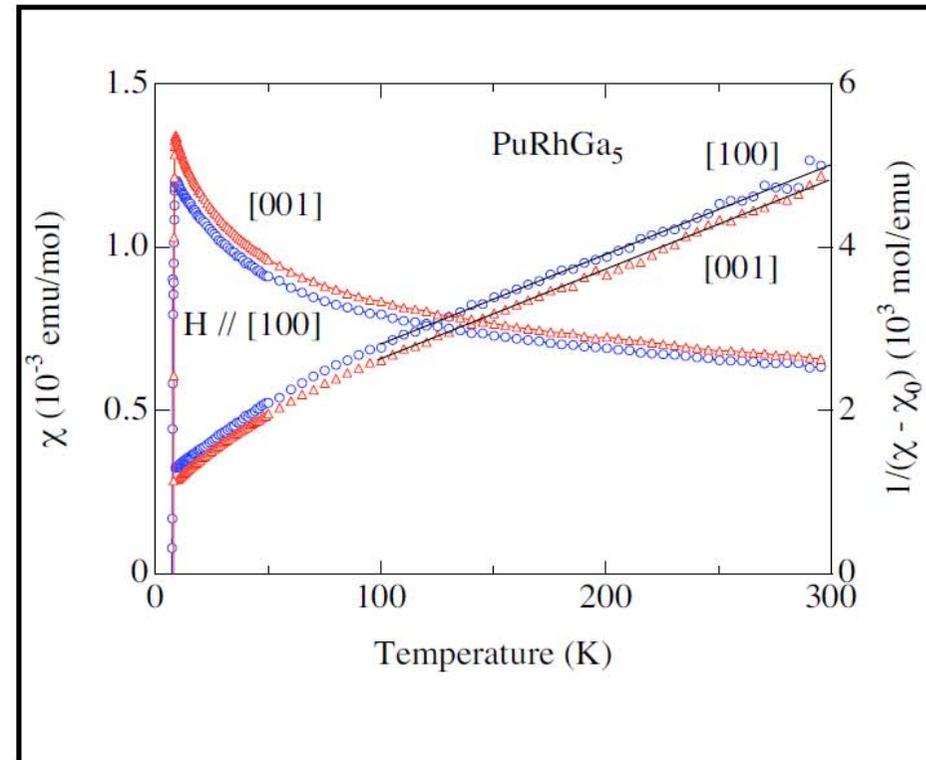
$\theta < 0$  : ferromagnetic

$\theta > 0$  : antiferro

$g_j$  : Lande's g-factor

Jと磁気モーメントの向きが違う

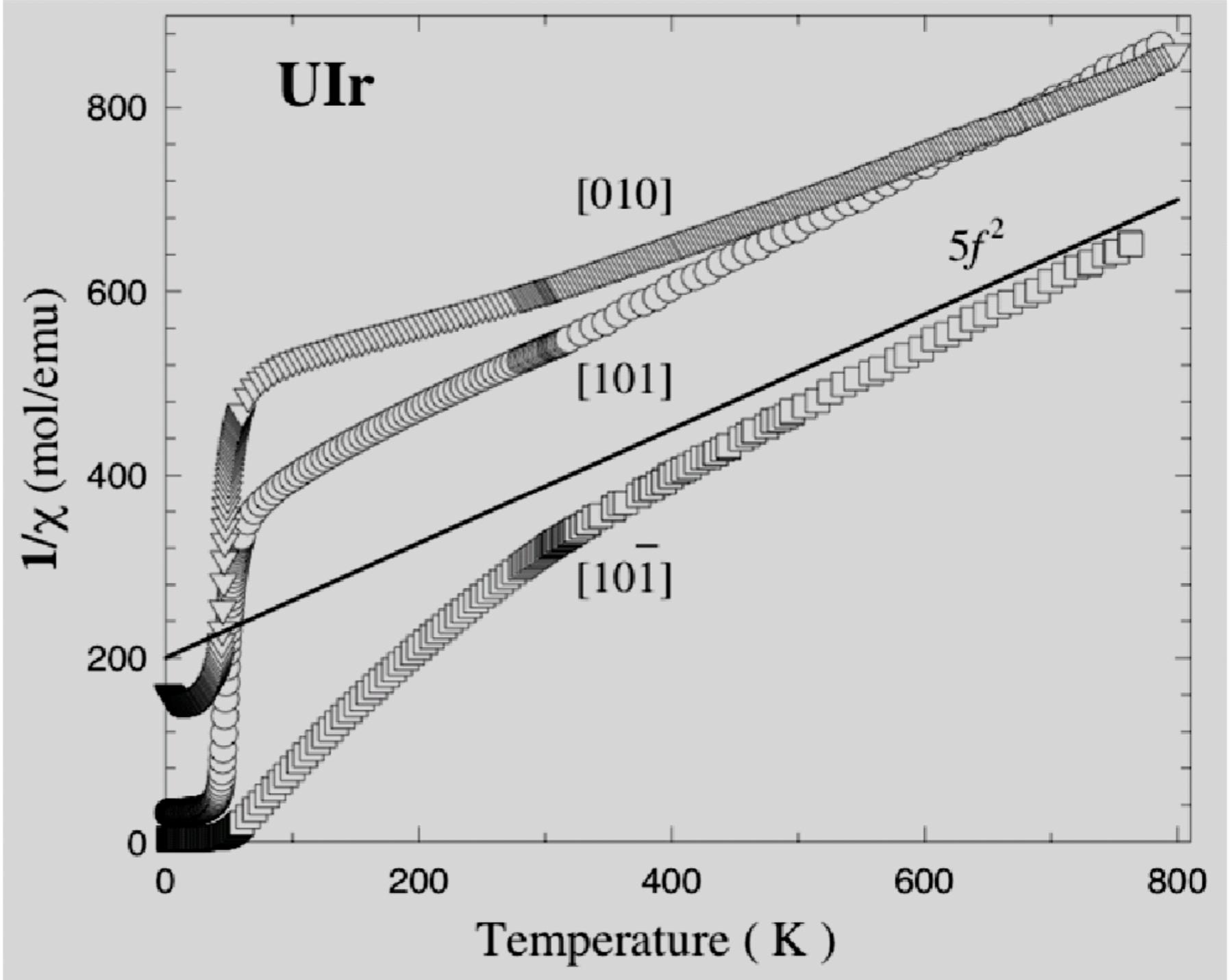
ために生じる

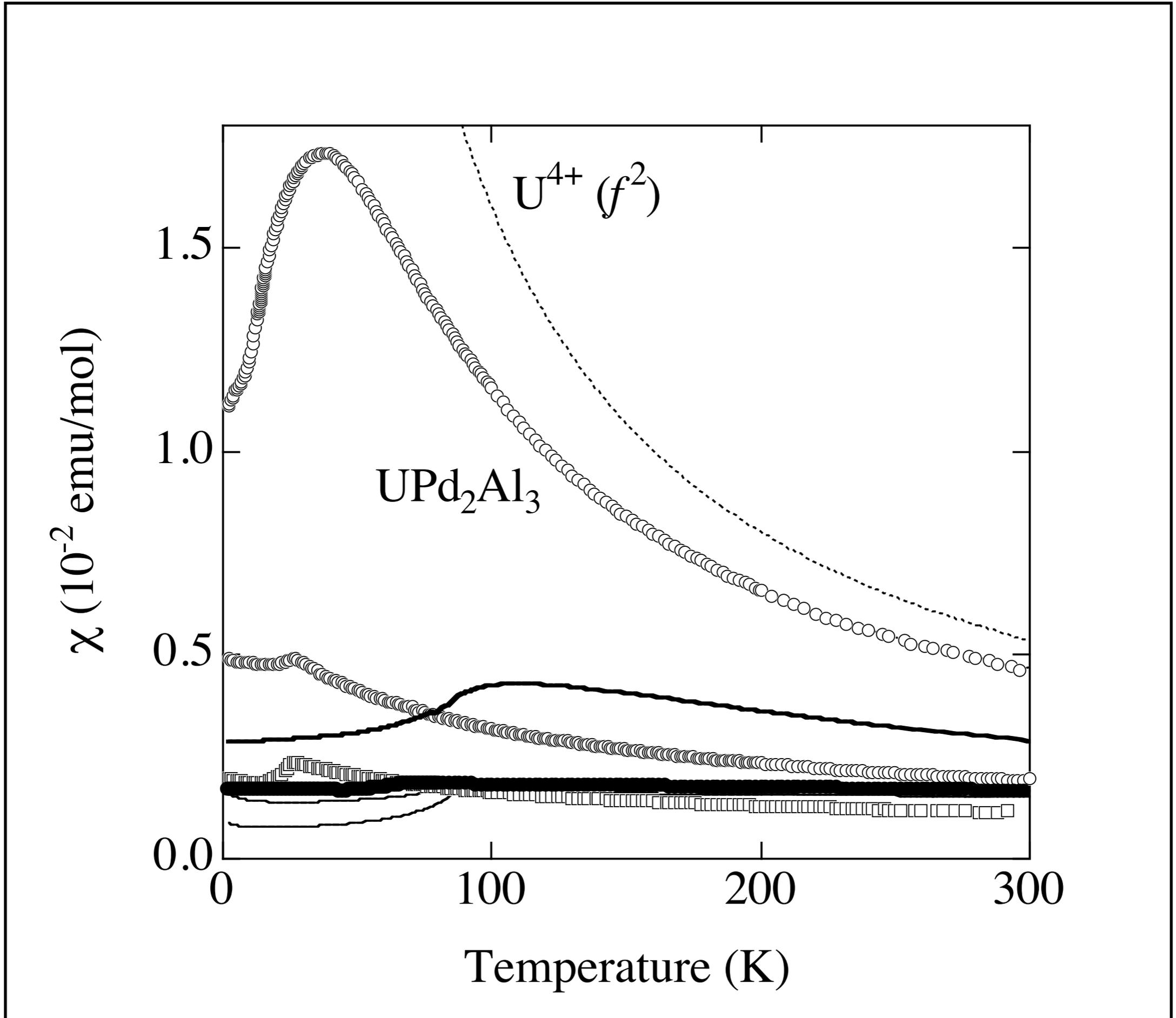


# 結晶場が磁化に与える影響

有効磁気モーメントの減少

磁気異方性





# 遍歴電子

伝導電子は、フェルミ面を形成する。

伝導電子のエネルギー  $E(k)$

電子はFermi粒子：

絶対零度でも有限のエネルギーを持つ

$$E(k) = E_F \quad : 10^5 \text{ K}$$

金属の性質は、フェルミ面上の電子だけで決定される。

(a)

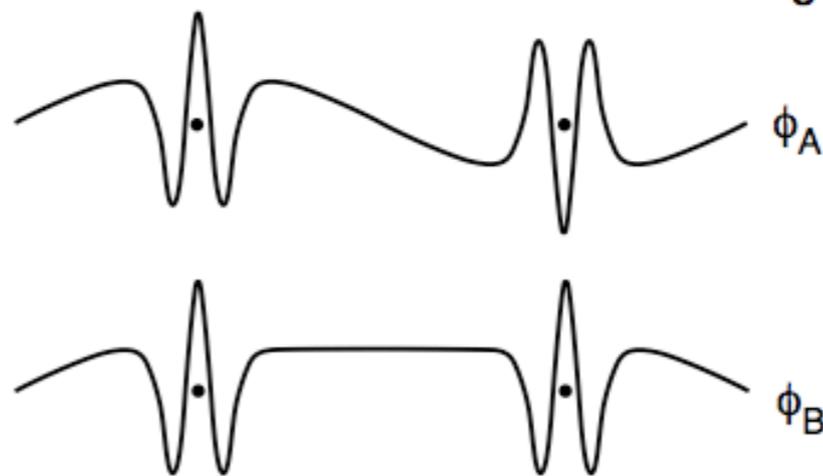
### Na Atom

### Na Molecule

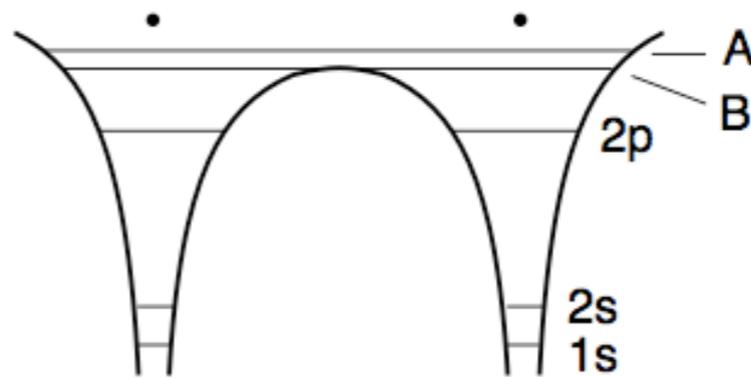
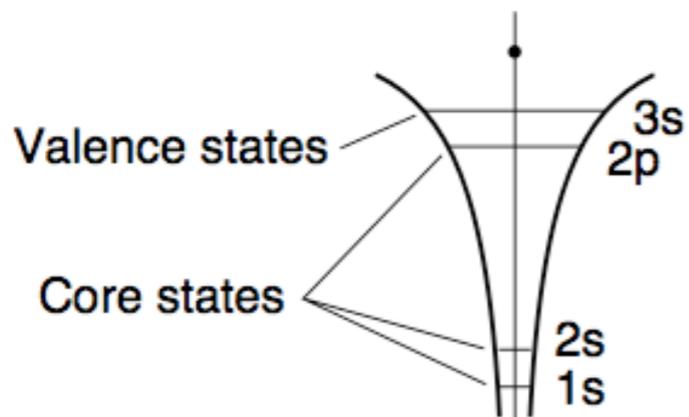
3s Wave Function



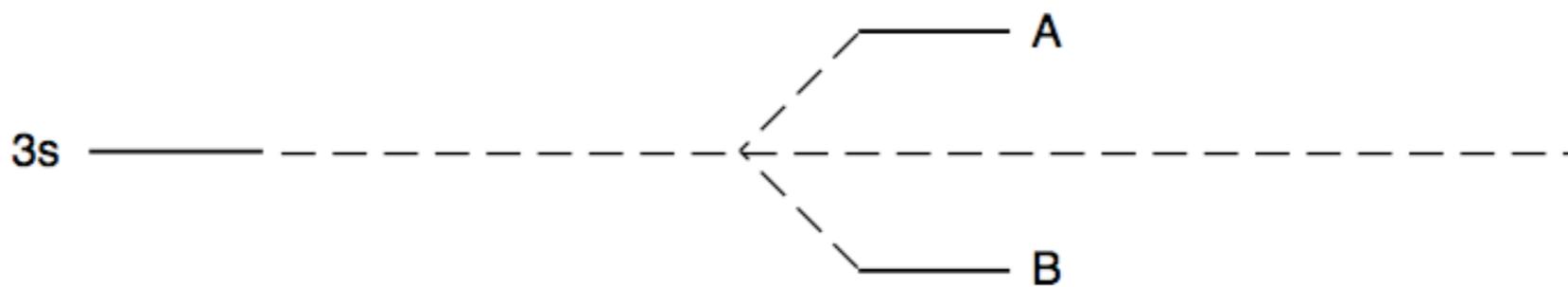
A = Antibonding  
B = Bonding



Electrostatic Potential



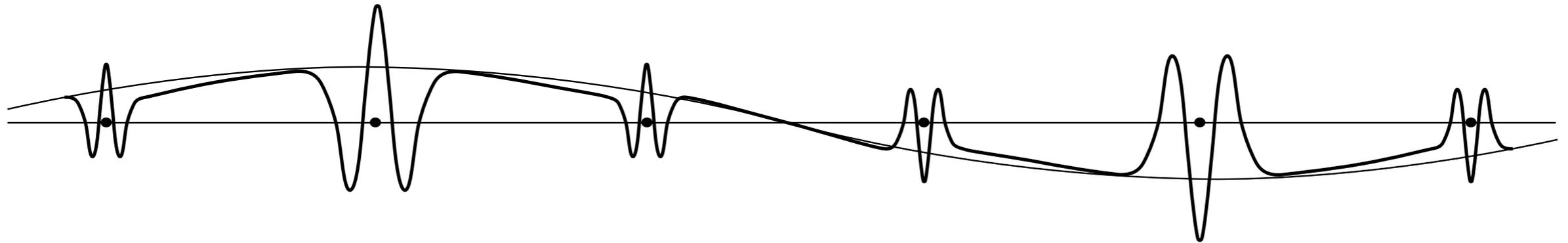
Energy Levels



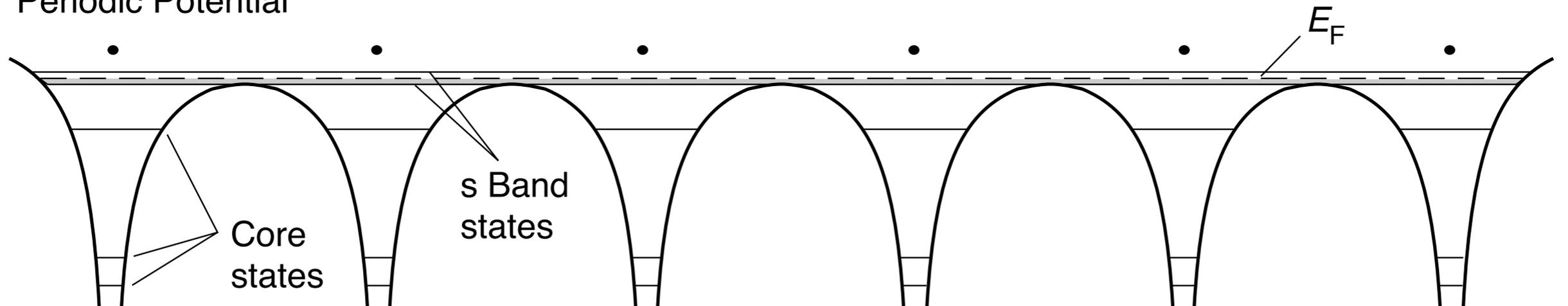
(b)

# Na Metal

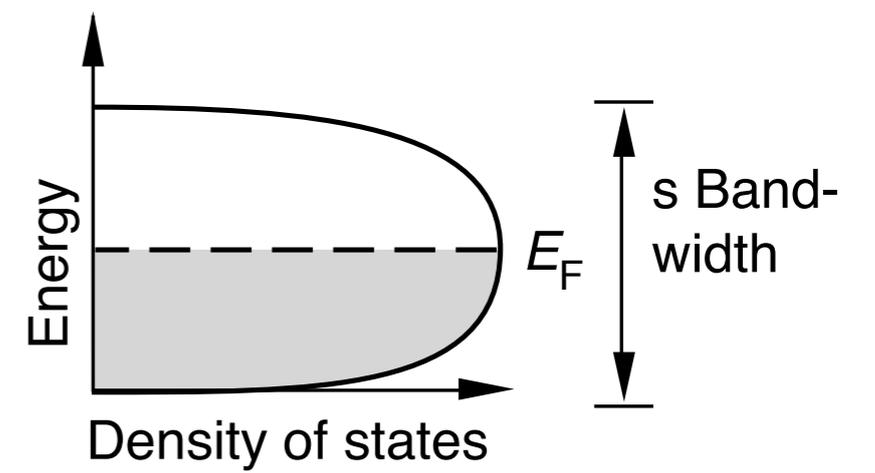
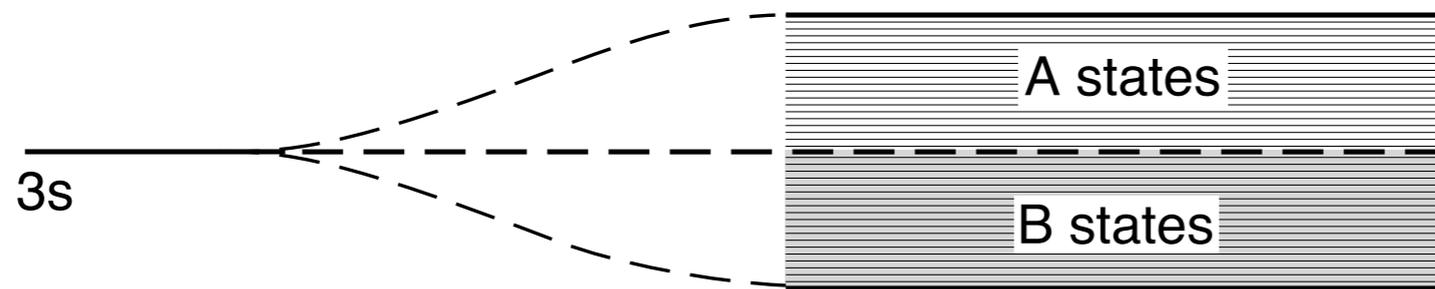
s-Band Wave Function

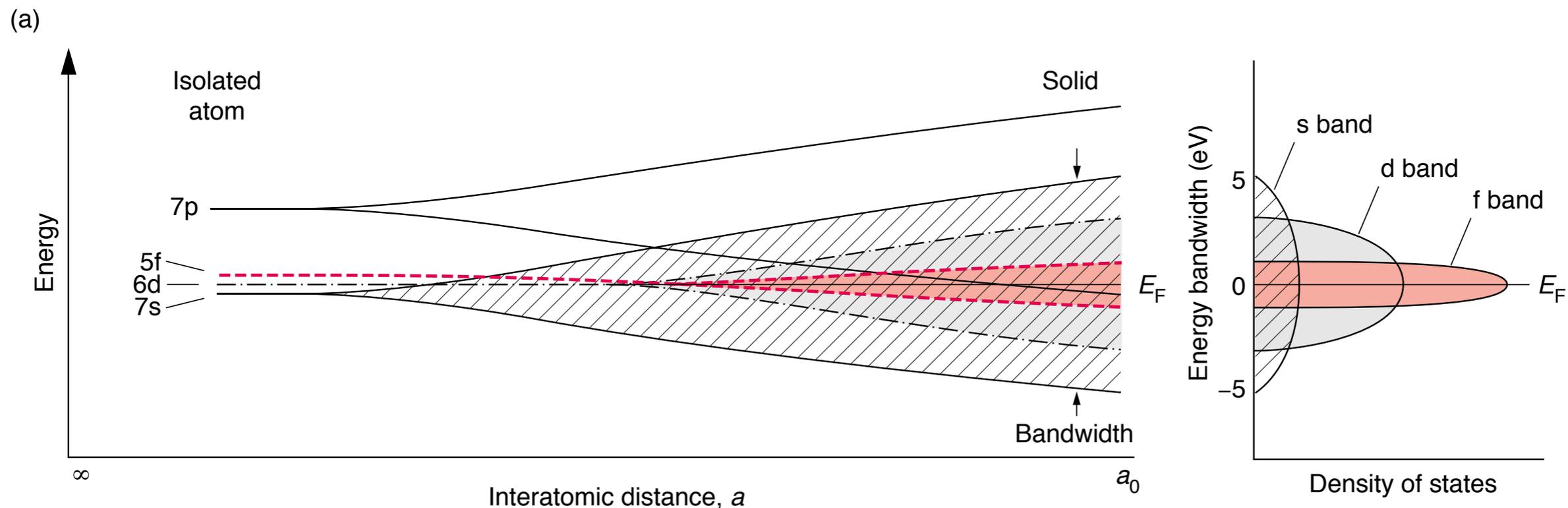


Periodic Potential



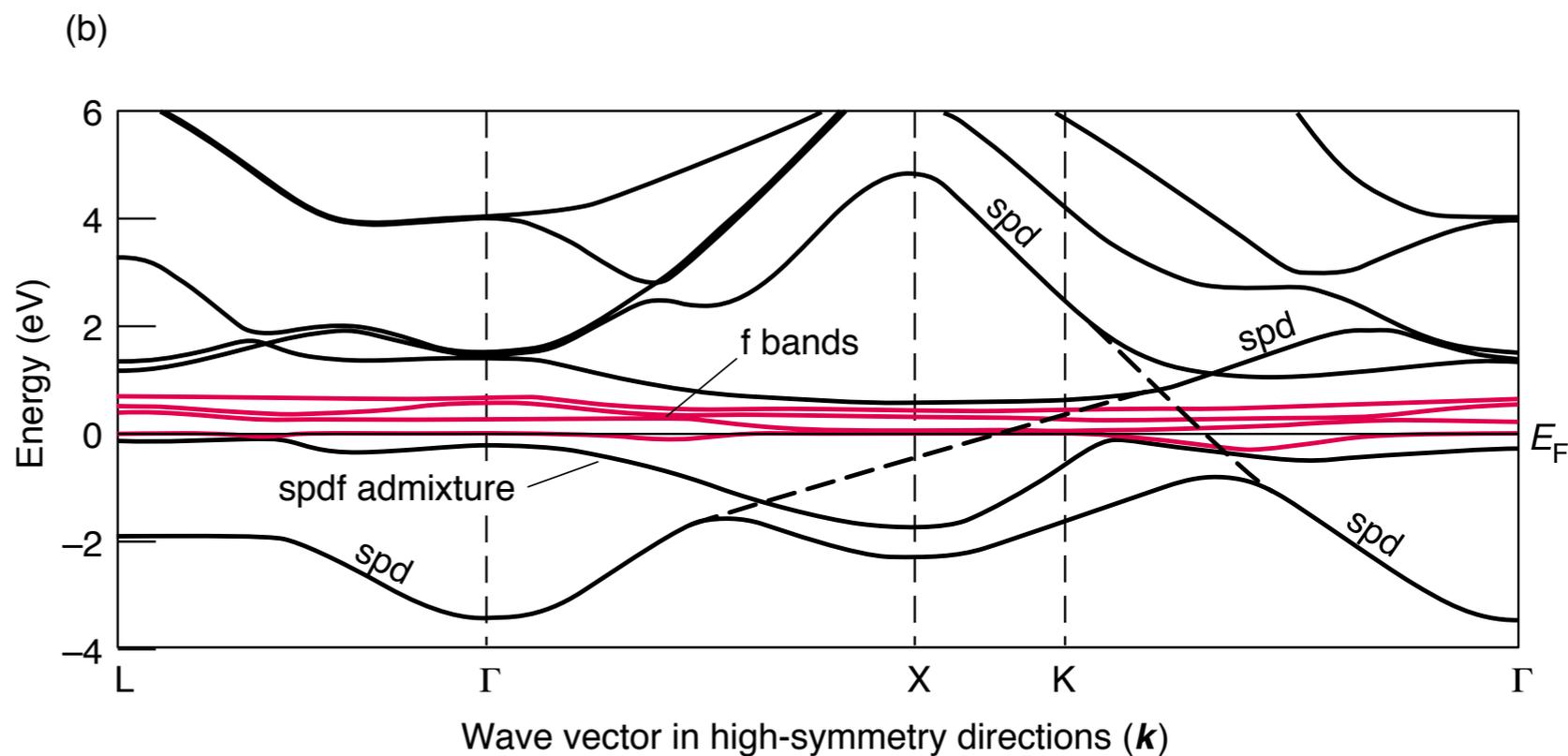
s Band Formation

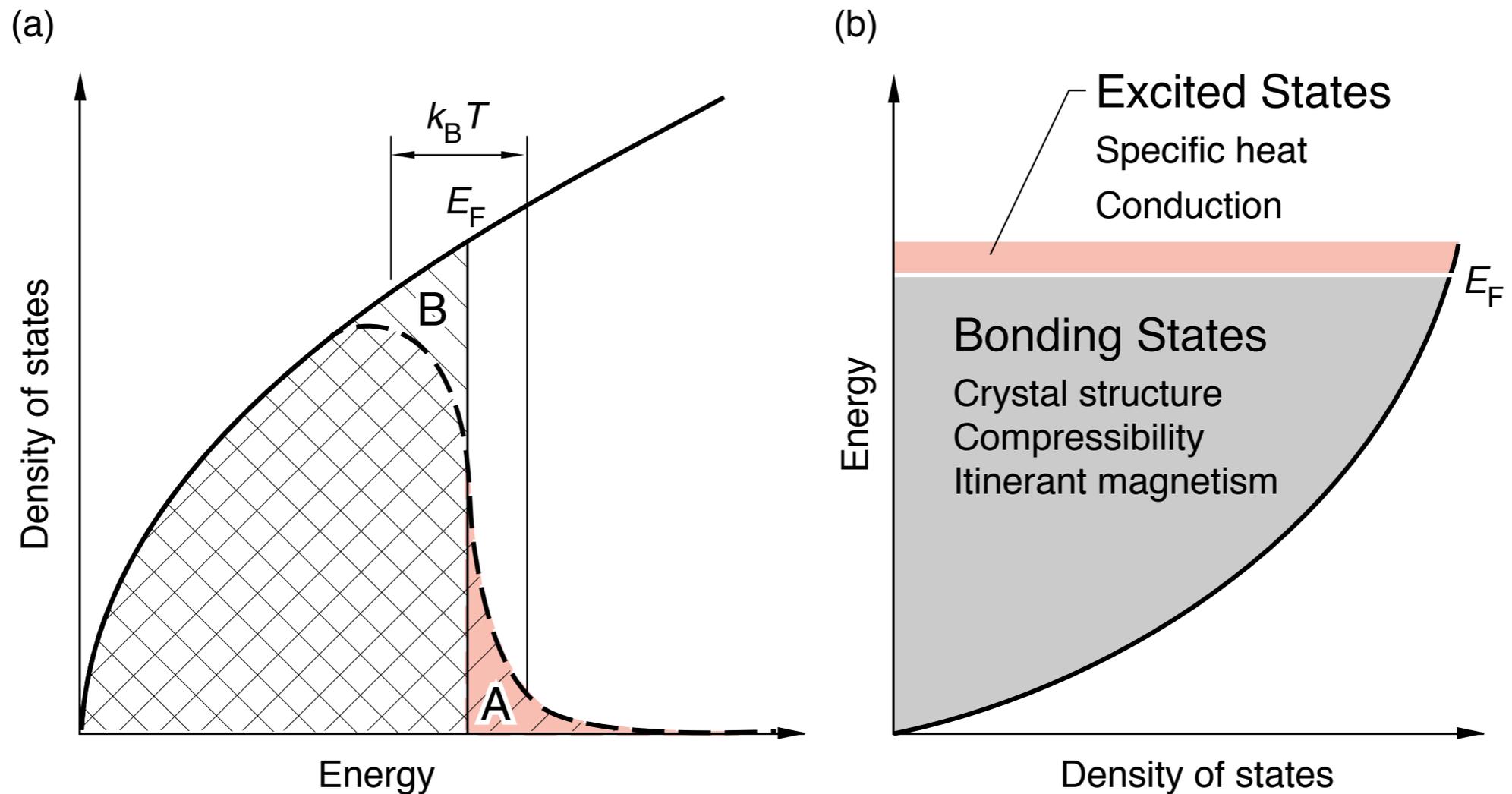




### Figure 3. Multiband Formation in the Light Actinides

(a) Illustrated here are the multiple energy bands that form in going from a single actinide atom to a solid. Multiple bands always form when an atom has more than one valence electron. Note that the s and p bands are much wider than the d band, which is much wider than the f band. Also, because the s, p, d, and f states overlap in energy, they can hybridize with each other. That is, any Bloch state with wave vector  $k(\Psi_k)$



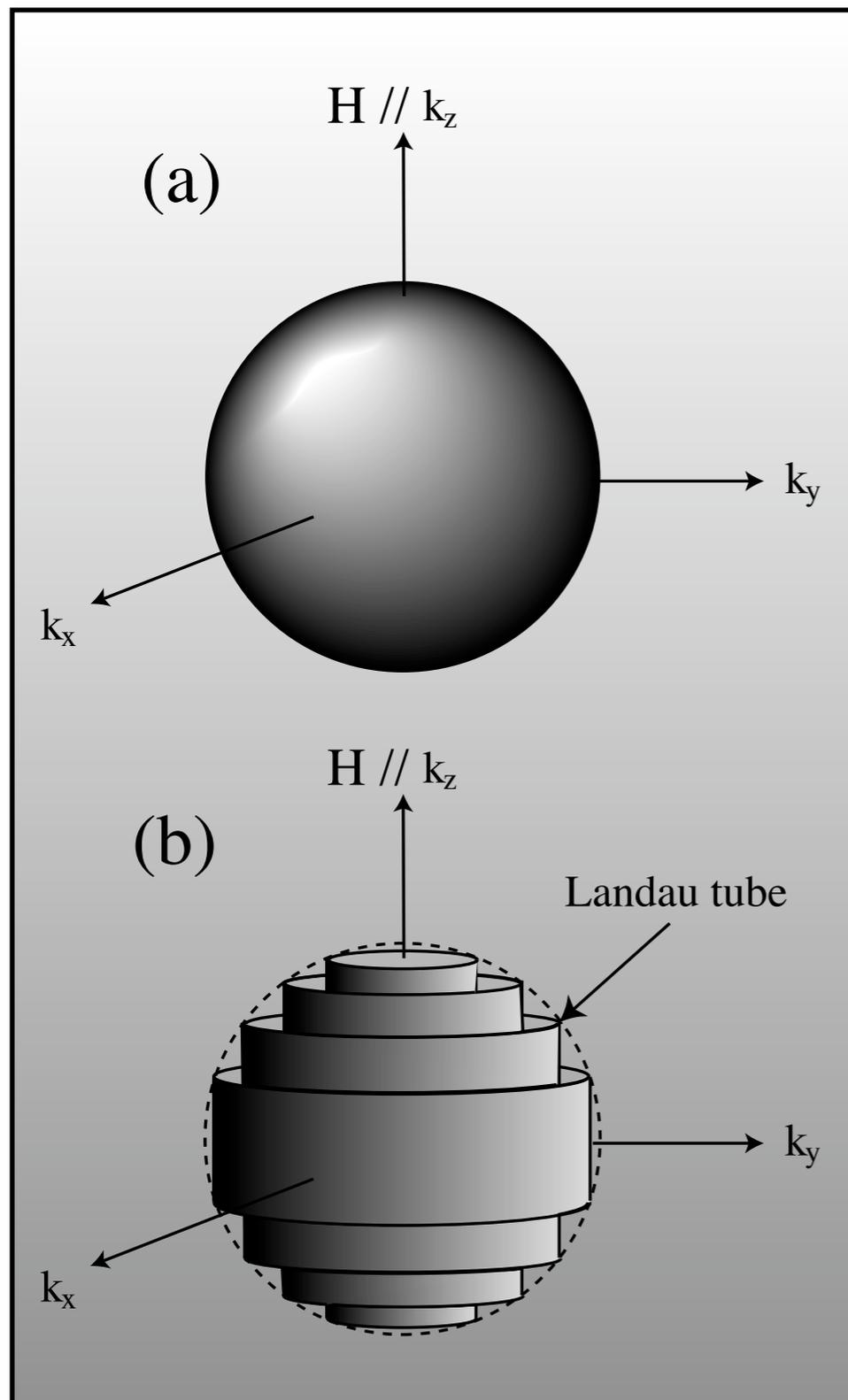


### Figure 4. Density of States for a Free-Electron Gas

(a) The solid line is the density of single-particle states for a free-electron gas plotted as a function of one-electron energy  $\varepsilon$ . At  $T = 0$ , electrons occupy all the states up to the Fermi energy  $E_F$ . The dashed curve shows the density of filled states at a finite temperature  $T$ , where  $k_B T$ , the average thermal energy per particle, is much less than the Fermi energy. Only electrons within  $k_B T$  of the Fermi level can be thermally excited from states below the Fermi energy (region B) to states above that level (region A).

(b) This plot of the density of states emphasizes that all electrons in the conduction band participate in bonding, whereas only those with energies near the Fermi energy contribute to low-energy excitations, such as specific heat, and conduct electricity.

# ドハース・ファンアルフェン効果



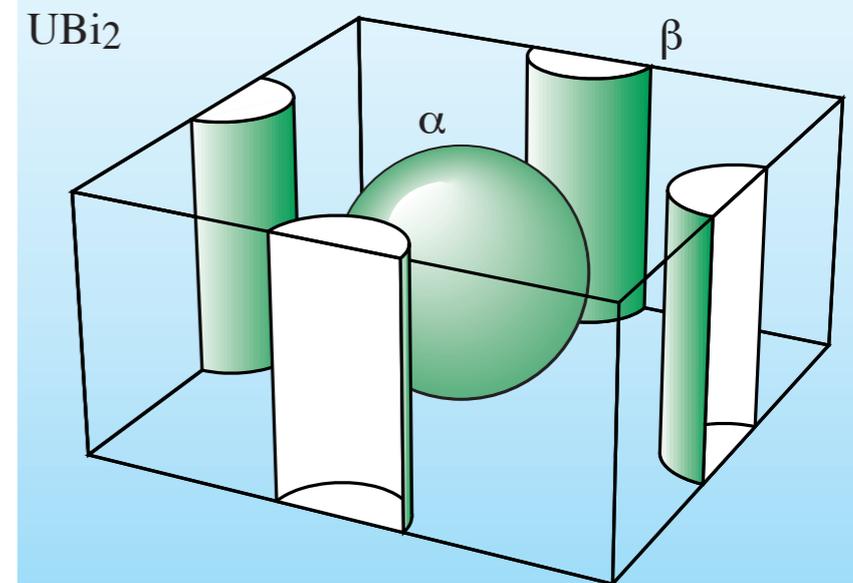
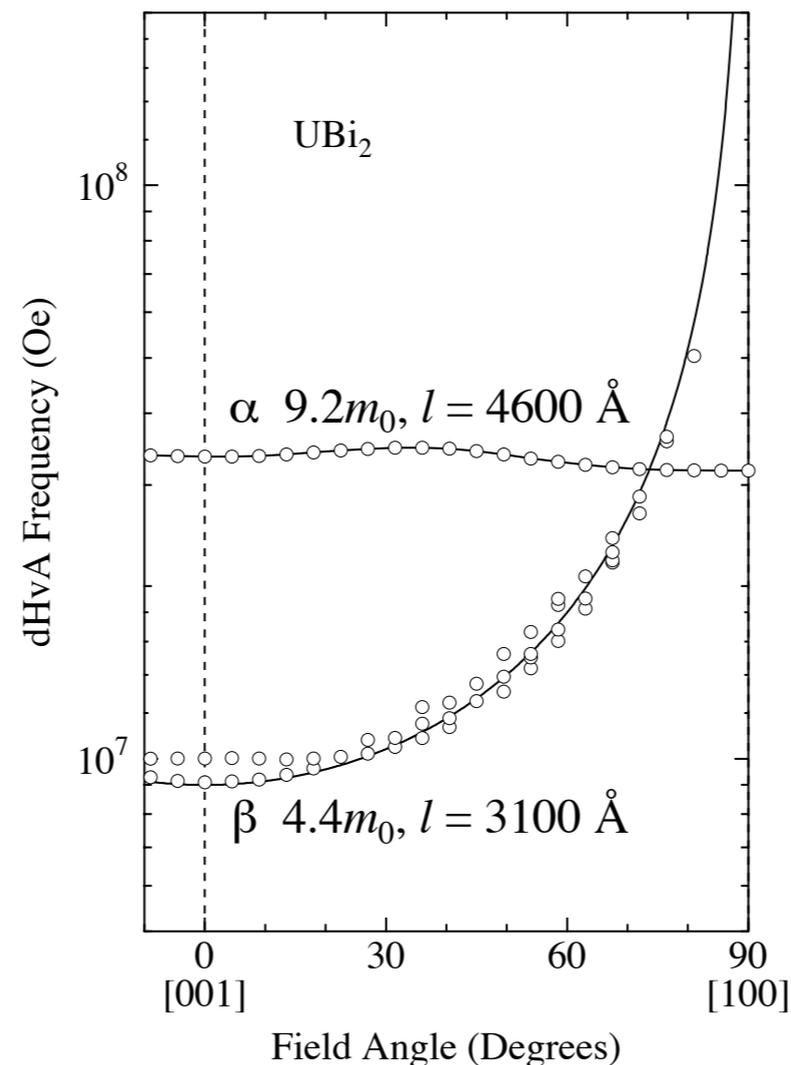
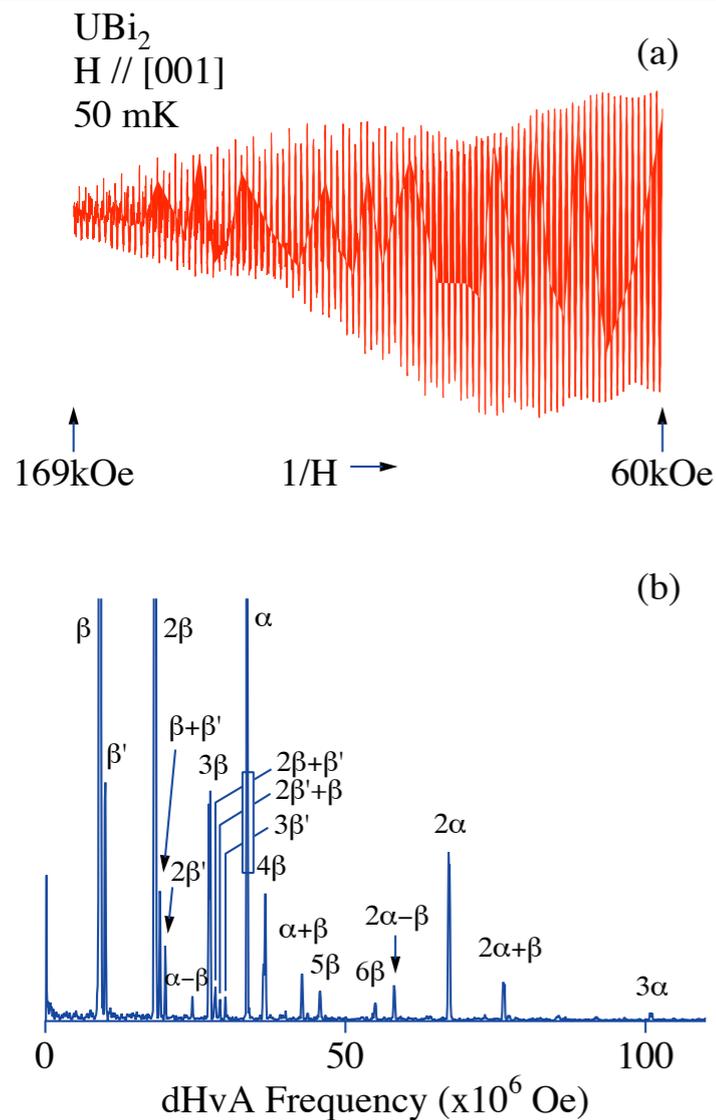
dHvA効果：

フェルミ面が磁場中で量子化されることにより物理量が振動する現象

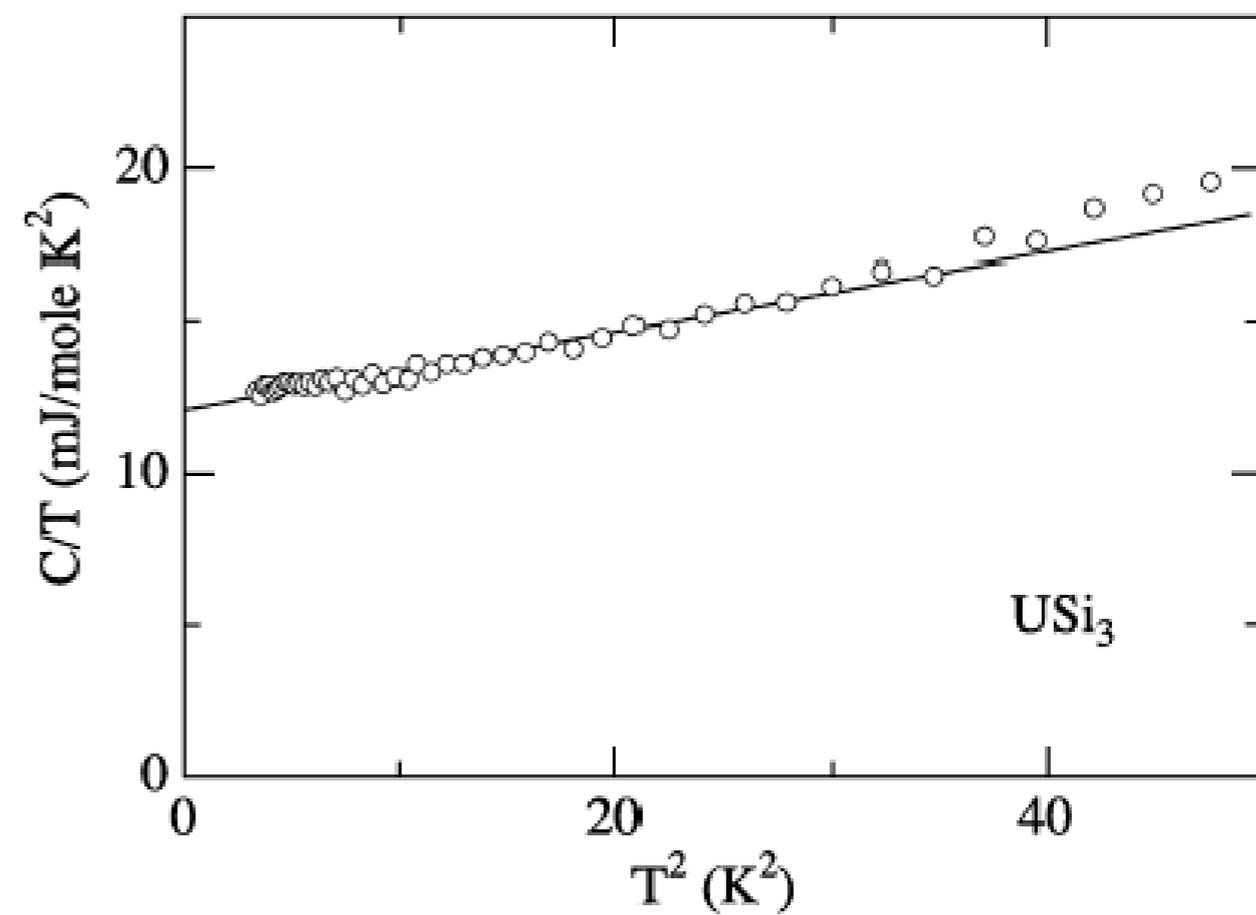
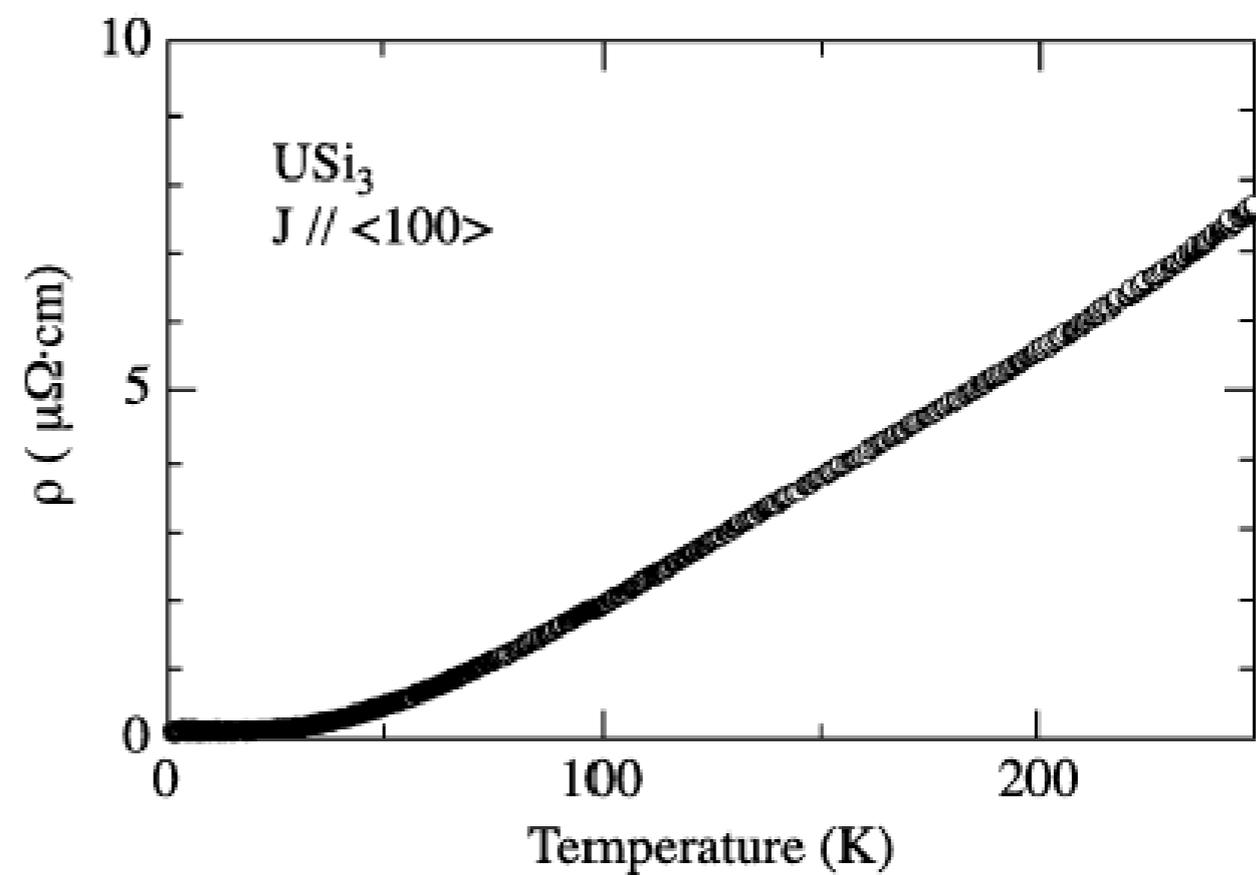
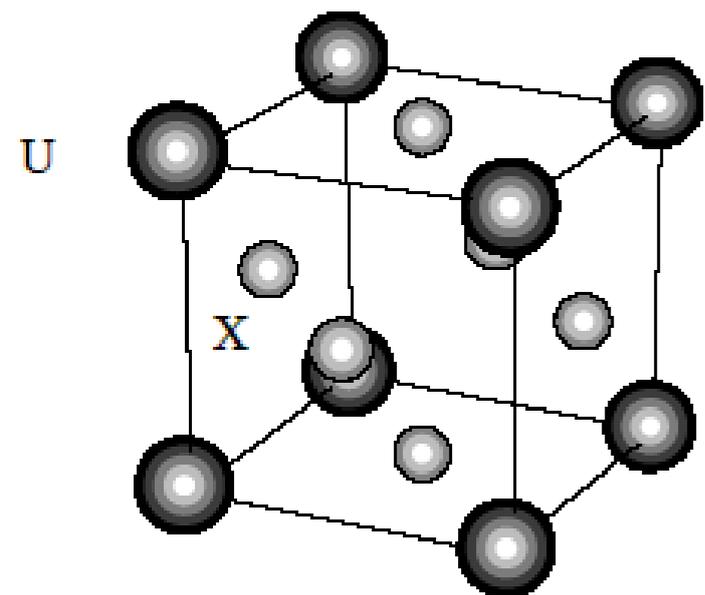
dHvA振動数はフェルミ面の極値断面積に対応

# de Haas-van Alphen Effect

Topology of the Fermi surface : dHvA Frequency  $F = \hbar c S_F / 2\pi e$   
 cyclotron effective mass  $m_c^*$  : temperature dependence of amplitude  
 scattering lifetime  $\tau = \hbar / 2\pi k_B T_D$  : field dependence of amplitude  
 mean free path  $l = \hbar^2 k_F / 2\pi k_B m_c^* T_D$

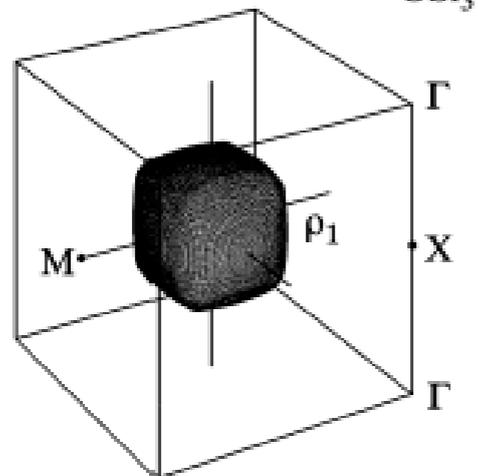


USi<sub>3</sub>

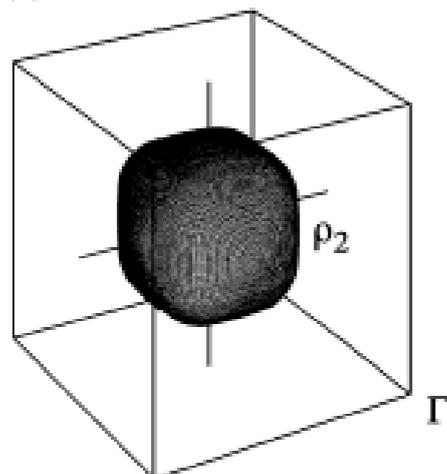


# USi<sub>3</sub>

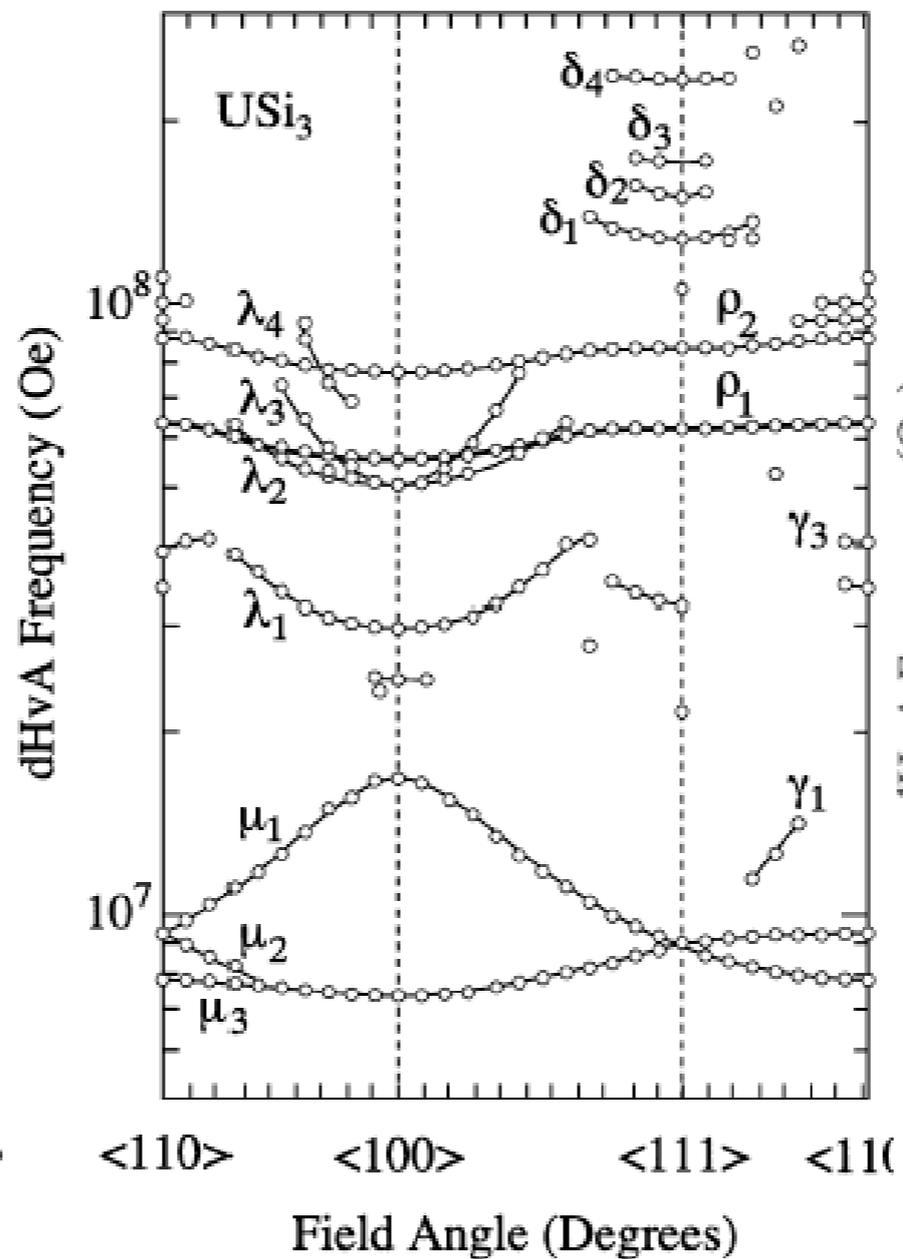
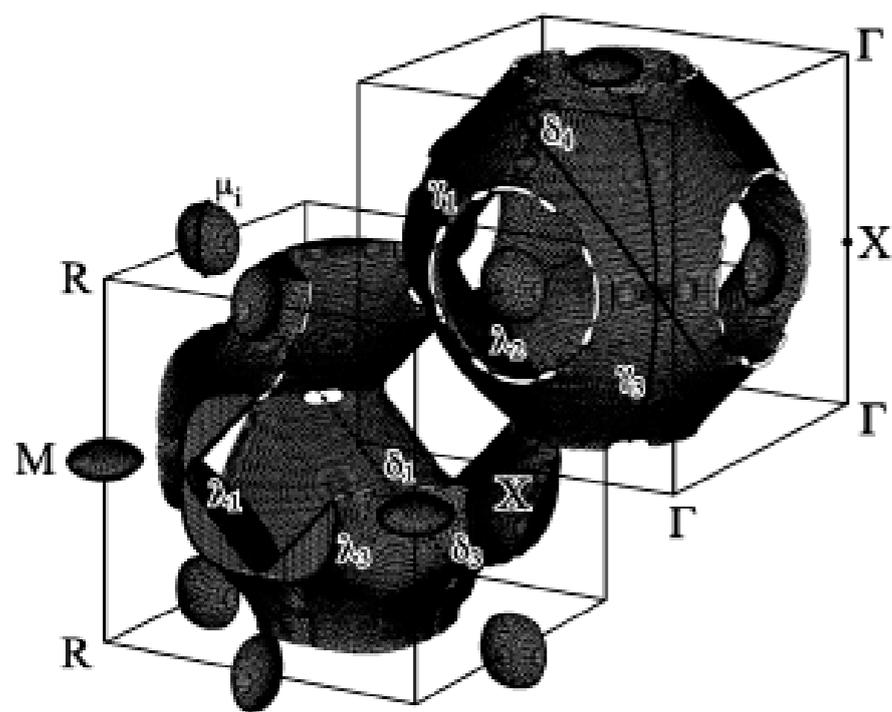
(a) band 8-hole



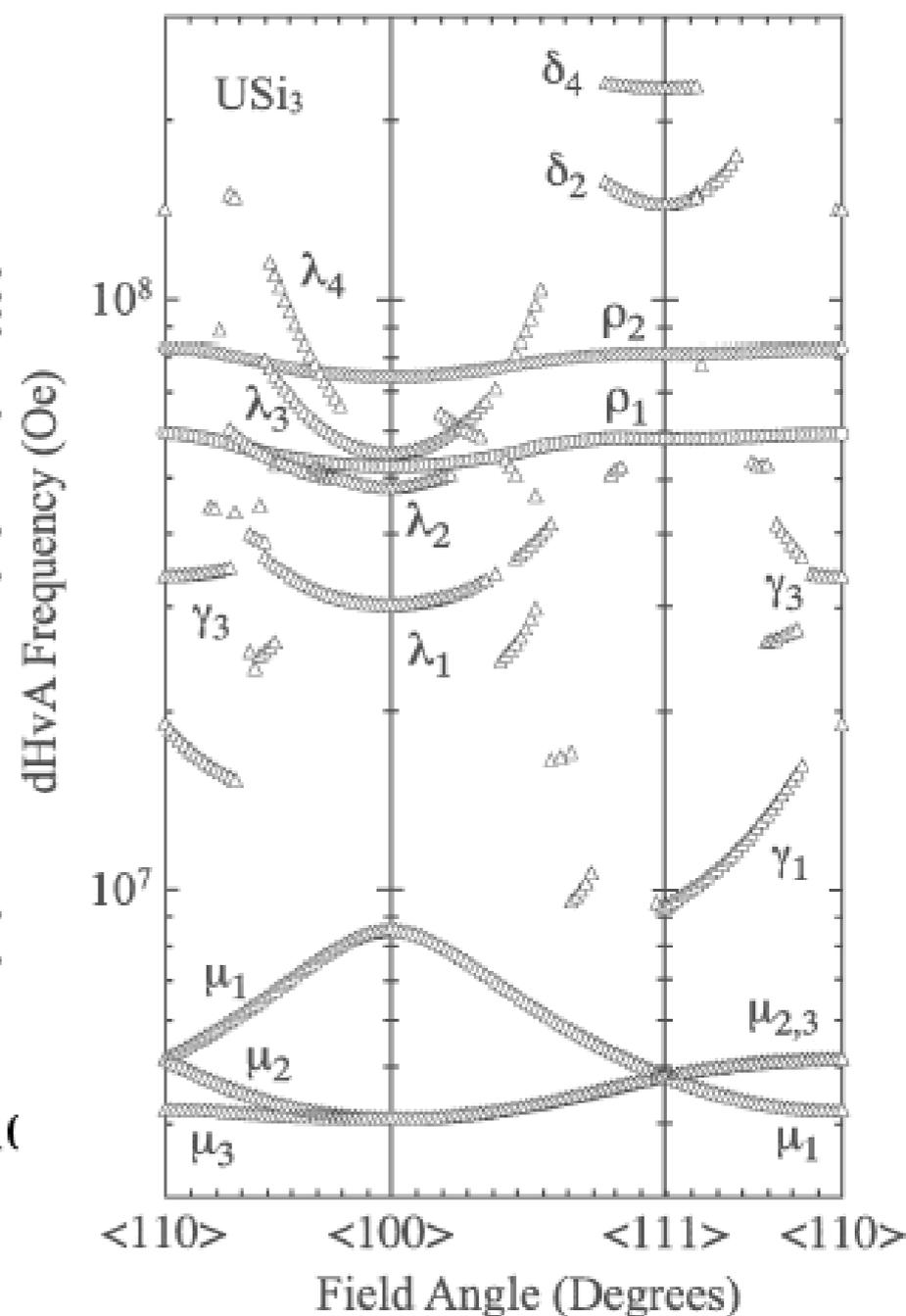
(b) band 9-hole



(c) band 10-electron

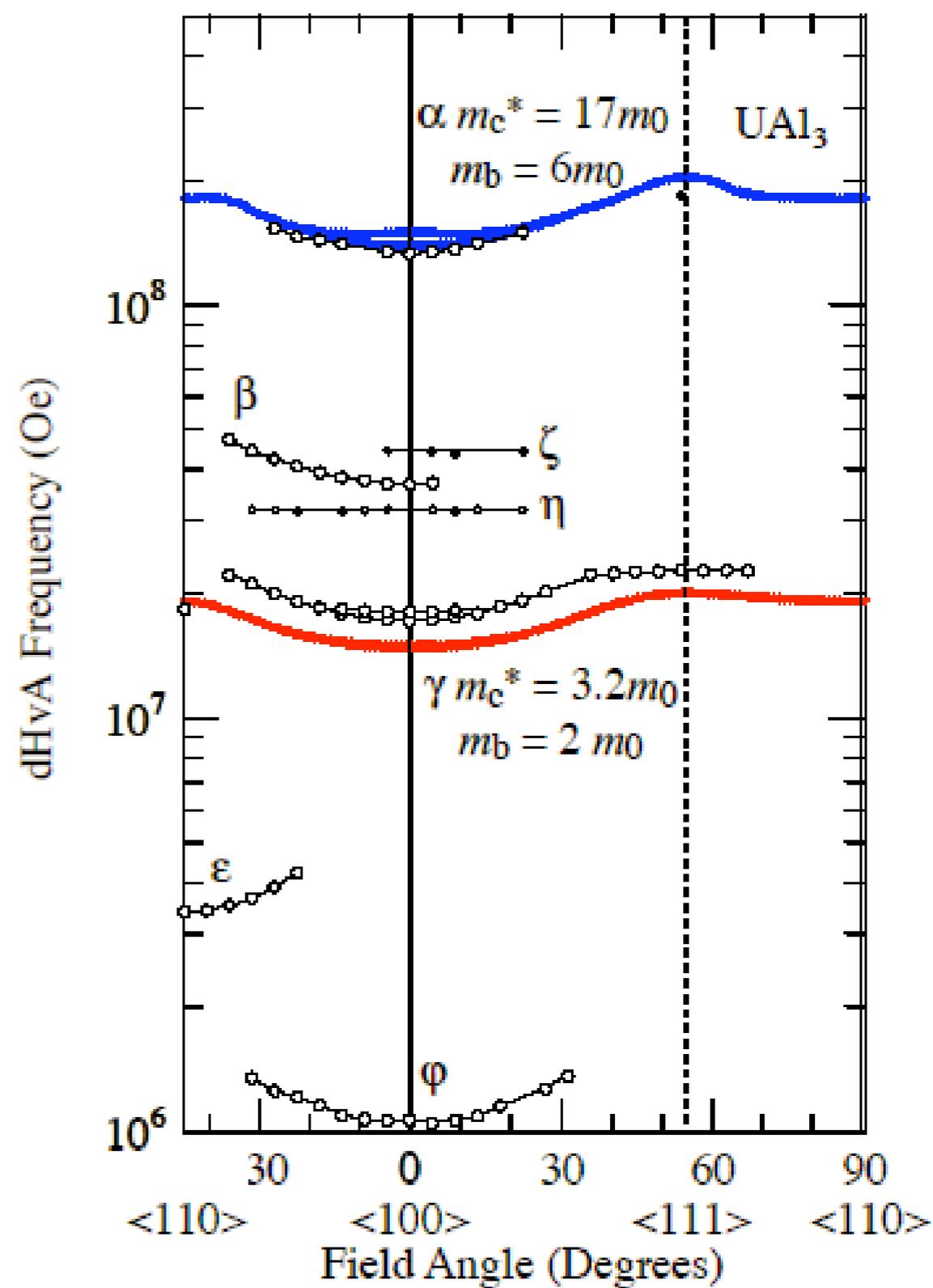
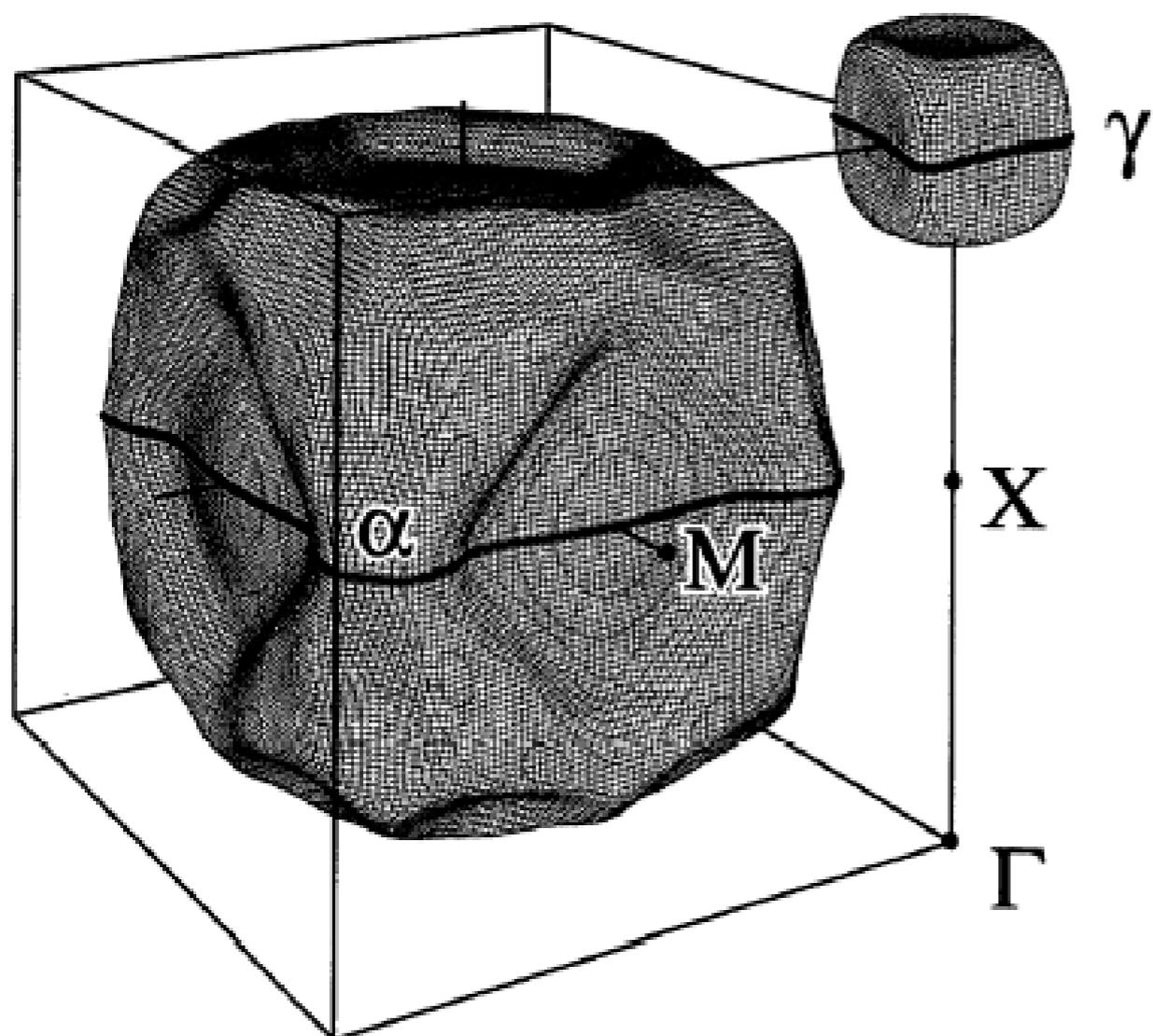


Experimet



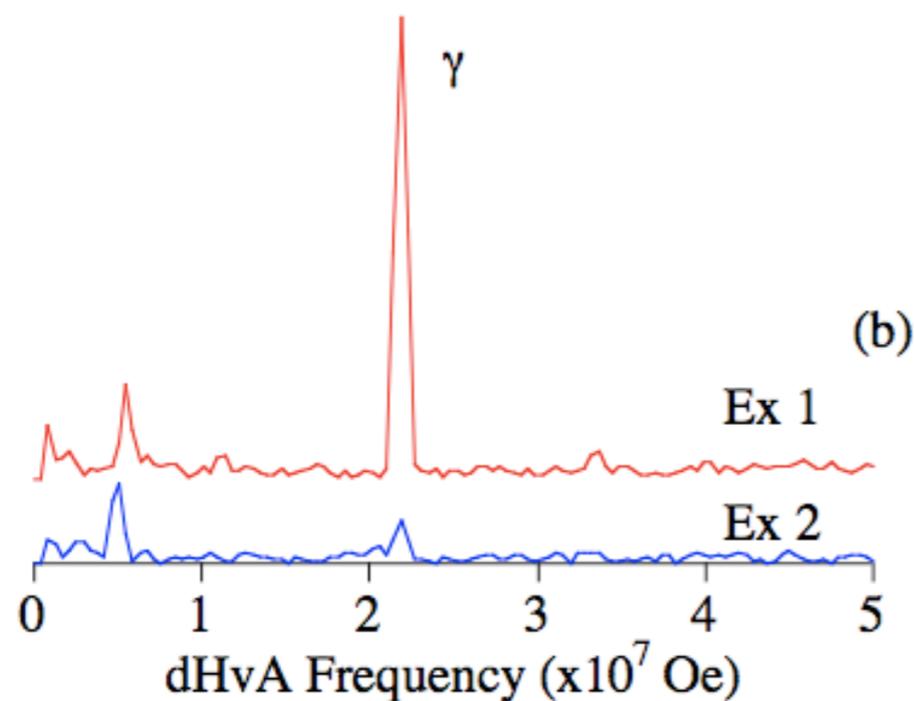
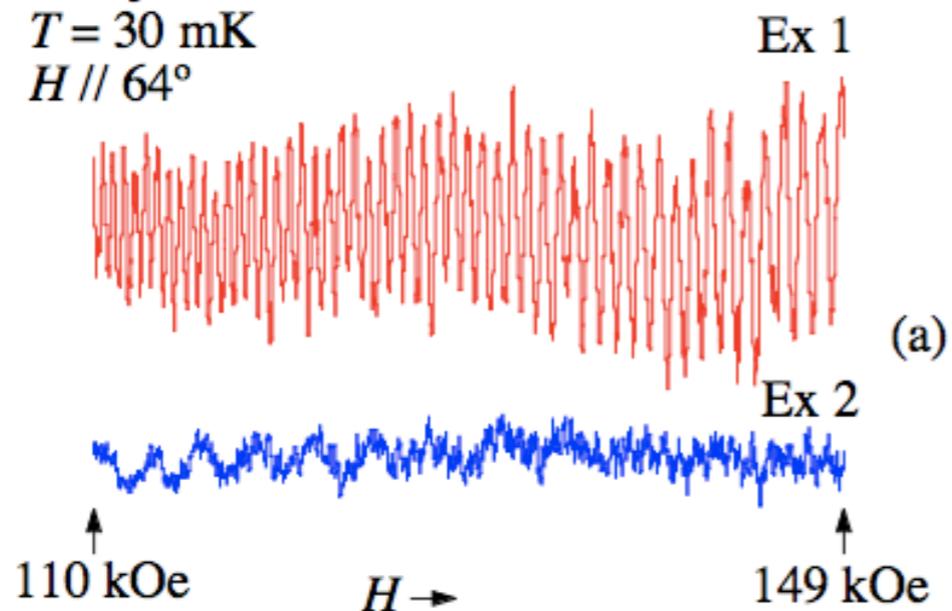
Calculation

UAl<sub>3</sub>

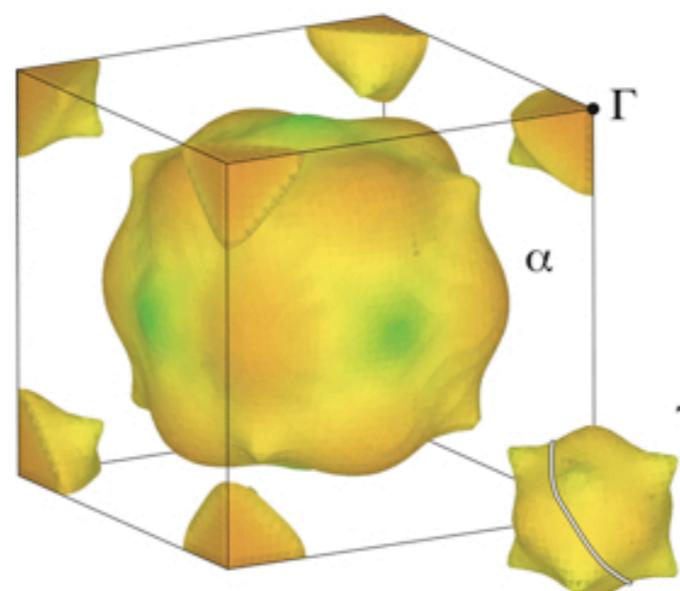


# dHvA振動：Pu化合物初のフェルミ面の直接観測 遍歴5f電子の存在

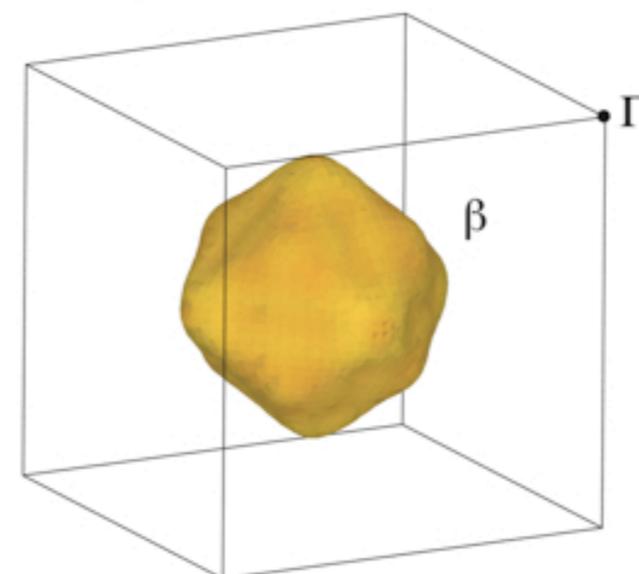
PuIn<sub>3</sub>  
T = 30 mK  
H // 64°



PuIn<sub>3</sub>  
(a) band-27 electron



(b) band-28 electron



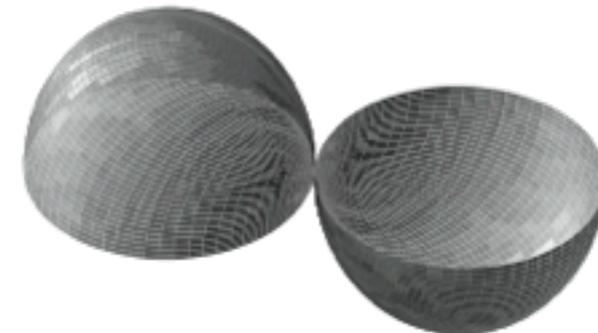
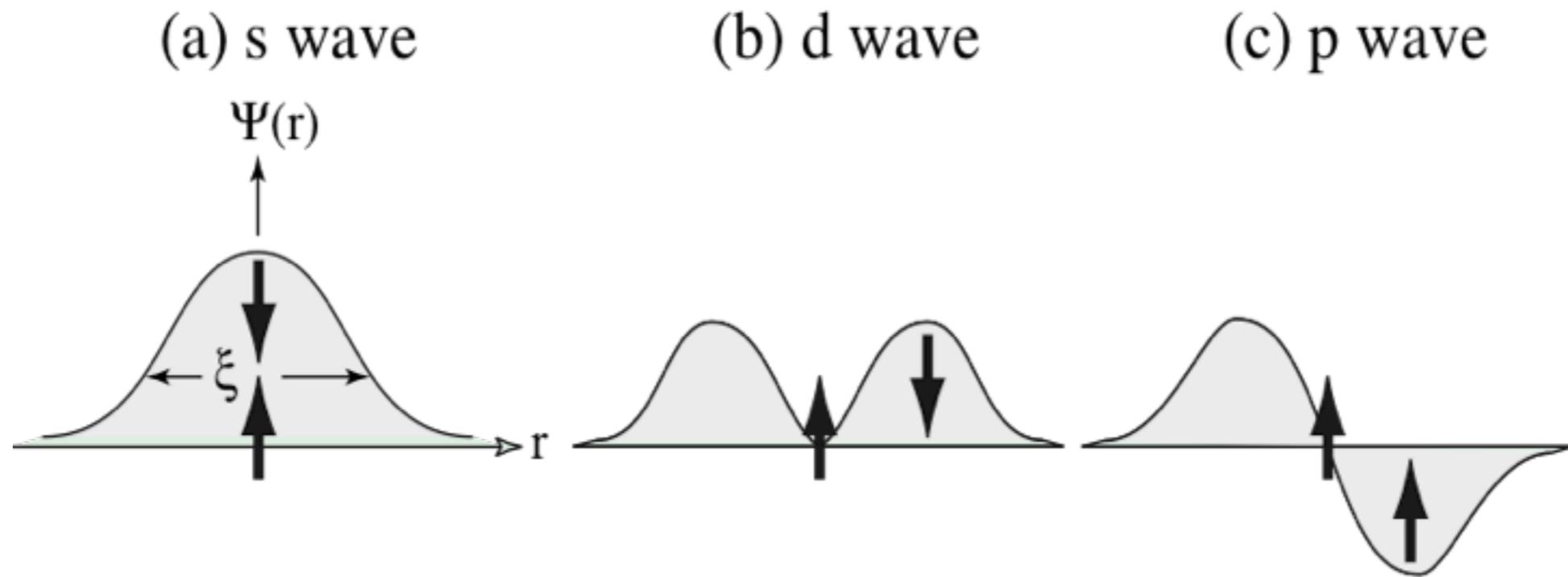
# 重い電子による超伝導

伝導電子の ...

大きな有効質量  $m^*$

大きな Pauli 磁化率

強相関：強い反発力

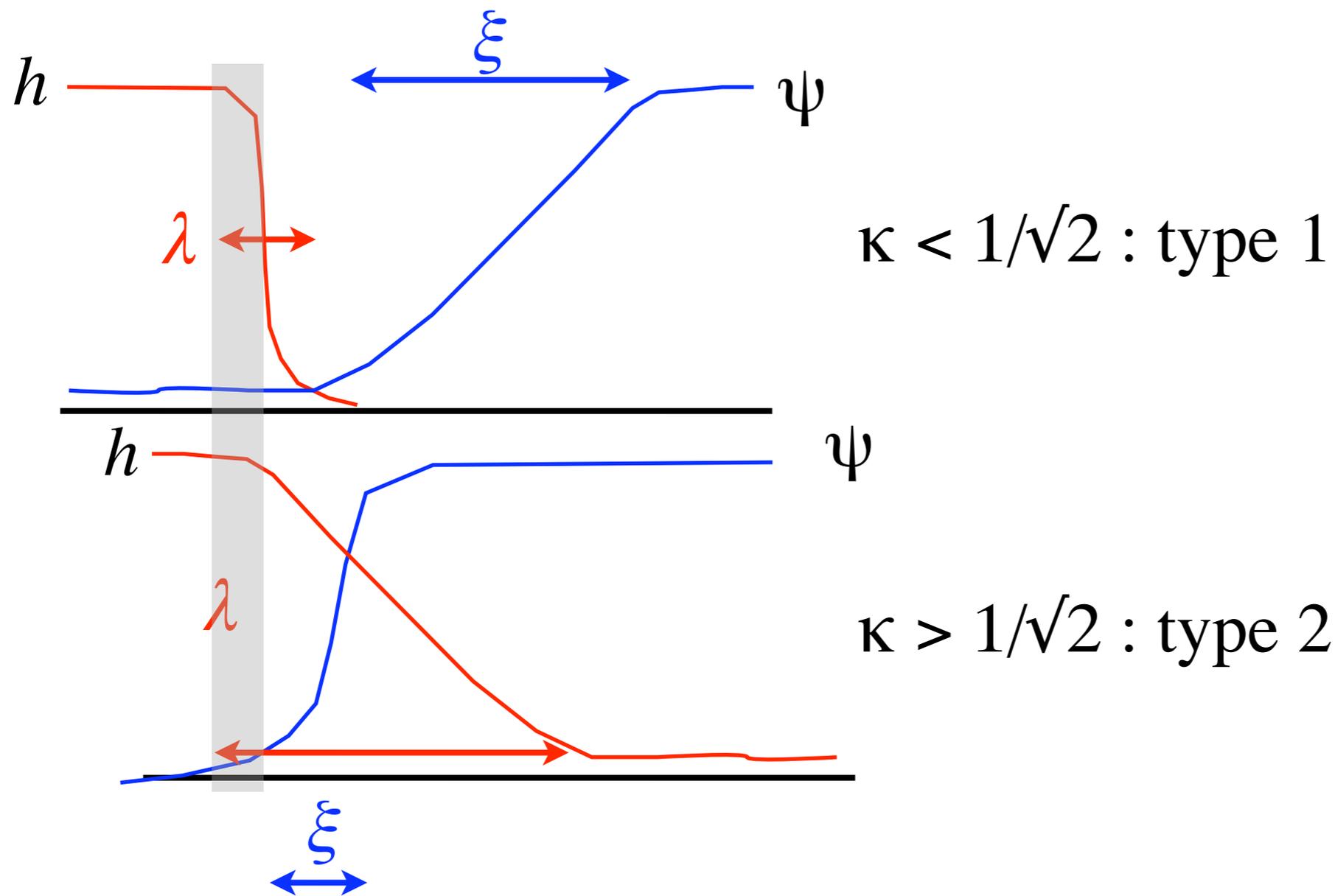


## 超伝導を特徴づけるパラメータ

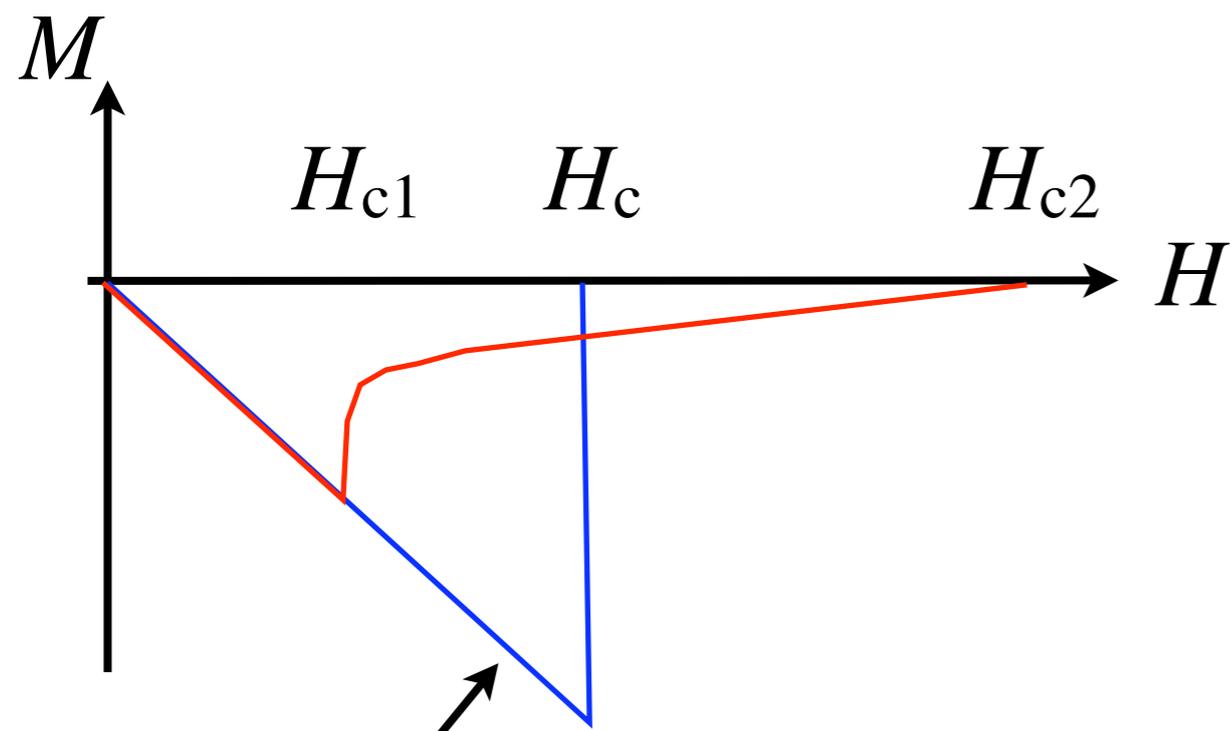
$\lambda$ : 磁場侵入長

$\xi$ : コヒーレンス長 クーパー対の大きさ

$\kappa$ : Ginzburg-Landau パラメータ  $\lambda/\xi$



# 超伝導状態の磁氣的性質



$$B = H + 4\pi M = 0$$

$H_c^2/8\pi$  : 凝縮エネルギー :  $1/2 D(\epsilon_F)\Delta^2$

$H_c$  : 熱力学的臨界磁場