



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Comptes Rendus Physique

www.sciencedirect.com



Emergent phenomena in actinides: Multipolar order, correlation effects, and unconventional superconductivity



Phénomènes émergents dans les actinides : ordre multipolaire, effets de corrélation et supraconductivité non conventionnelle

Foreword

The actinide series is formed by the fourteen chemical elements with atomic number Z from 90 to 103, thorium through lawrencium. Except for the heaviest one, they are f-block elements, the 5f electronic shell being progressively filled with increasing Z .

Electrons in the open 5f shell, drawn tightly together by the huge electric charge of the nucleus, are in average close to each other, so that their mutual Coulomb repulsion is particularly strong. This fact has important consequences on the physical properties of actinide materials, as the correlated electron behaviour resulting from the strong interaction favours a tendency to localization, with a subsequent formation of large magnetic moments. However, hybridization with conduction electrons or with the electronic states of neighbouring atoms favours an opposite tendency towards itinerancy. This competition results in wobbly narrow-band 5f states that can be driven toward either localization or itinerancy by small perturbations. The complexity of actinides is largely due to this instability. Hybridization effects are also responsible for the appearance of fluctuations, damping of the magnetic dynamics, stabilization of heavy-Fermi-liquid ground states, or unconventional superconductivity. Moreover, when quantum fluctuations become large enough, magnetism melts and new kind of order may develop, unveiling new physics beyond the “standard” Landau–Fermi liquid theory [1].

A second source of complexity in actinide materials is related to relativistic effects, especially those associated with the electromagnetic interaction between the spin of the electron and the magnetic field arising from the electron's orbital motion around the nucleus. Strong spin–orbit coupling and the presence of unquenched orbital degrees of freedom give rise to a rich variety of phenomena involving dipole and higher-order electromagnetic multipole interactions. These interactions influence the dynamics of the system and may also drive exotic phase transitions with *hidden* (non-dipolar) order parameters. Fluctuations of multipolar-order parameters, on the other hand, can provide the mediating bosons in exotic superconductors or lead to the emergence of novel heavy-fermion states [2].

This dossier of *Comptes rendus Physique*, devoted to exotic emergent phenomena exhibited by actinide compounds, opens with an article from Rebecca Flint and Piers Coleman describing how the realization of two-channel Kondo physics in heavy-fermion materials can lead to exotic symmetry-breaking order. They use their theory to propose original solutions for the long-standing problem of the hidden-order nature in URu_2Si_2 [3], and for the mechanism leading to unconventional superconductivity in NpPd_5Al_2 [4]. The former problem has inspired many different theoretical models, often contradicting each other, but a quantitative description of the full body of experimental evidence is not yet available. Below a $T_{\text{HO}} = 17.5$ K, URu_2Si_2 exhibits a phase transition involving a large fraction of the spin entropy but, despite extensive investigations, the microscopic nature of the order parameter has not yet been identified. This hidden-order phase shows several unusual properties, one of which is the Ising-like behaviour of itinerant electrons. *The hastatic order*, proposed by Flint and Coleman to describe the ground state of URu_2Si_2 , explains this behaviour by considering conduction electrons hybridized with a non-Kramers doublet (non-protected by time-reversal symmetry) through a mechanism that breaks both single and double time-reversal. The hybridization operator, mixing half-integer and integer spin states, carries itself a half-integer spin and transforms like a spinor. If these spinors select a direction in spin space because of the development of Kondo coherence, both time-reversal and spin-rotation symmetries are broken and hastatic order sets in. On the other hand, if a Kramers doublet interacts with one hole-like and one electron-like channel, the two-channel Kondo effect breaks charge conjugation symmetry to form a composite pair superconductor, where the localized spin screened by two conduction electrons is “part of the fabric” of the composite pairs. Such a mechanism is proposed to explain superconductivity in NpPd_5Al_2 . The article by Flint and Coleman is an example of the role played by actinides in exploring new frontiers of physics. Maybe, it will be

discovered that after all the hidden order in URu_2Si_2 is not hastatic, or that composite pairing does not occur in NpPd_5Al_2 , but most probably the new theoretical ideas stimulated by the exotic behaviour of these compounds will find application in some other context.

The three following articles deal with a different class of phenomena, related to multipolar interaction and order. Actually, the first example of hidden order in actinides was the one manifested by NpO_2 . In the 1950s, a phase transition was observed to occur at 25 K in this apparently simple oxide. It took almost 50 years to assess that the primary order parameter in this transition is a rank-5 magnetic multipole, a *triakontadipole*, accompanied by the order of electric quadrupoles and forming a non-collinear (3- \mathbf{k}) ordered structure that preserves the cubic symmetry of the system [5]. A similar arrangement is observed also in the ordered phase of UO_2 , but in that case the primary-order parameter is the magnetic dipole, which drives the ordering of electric quadrupoles and induces an internal distortion of the oxygen sublattice [6]. In uranium dioxide, quadrupolar interactions mediated by phonons (Jahn-Teller) and superexchange mechanisms strongly influence the microscopic lattice dynamics. Collective excitations of the quadrupolar ordered structure take the form of quadrupolar waves, representing a propagating pattern of charge densities in the form of a modulation of the quadrupole moments [7,8]. The article by Russel Walstedt, Yo Tokunaga, and Shin Kambe offers a brief review of the ground-state properties of actinide dioxide, with a special focus on the role played by NMR experiments in elucidating the quadrupole and magnetic multipole order. Paolo Santini's article describes the complex lattice dynamics of UO_2 . Quadrupolar waves are not easily detected and had previously remained an elusive entity. The breakthrough in UO_2 was obtained by resorting to an artful experimental approach based on inelastic neutron scattering techniques. By measuring how a neutron beam is slowed down and deflected by a uranium dioxide crystal, experiments were able to probe the quadrupolar dynamics by observing the uranium atomic spins in the act of "surfing" on quadrupolar waves. The signatures of quadrupolar waves are however subtle, and a combination of theory and experiment was crucial to the understanding of the phenomenology. The experiments on the oxides stimulated a theoretical attempt to describe the effects of multipolar interactions by first-principles methods, and the results of this attempt are described in the paper by Nicola Magnani, Michi-To Suzuki, and Peter Oppeneer.

Multipole fluctuations of itinerant 5f electrons are invoked in the article by Hiroaki Ikeda et al. to explain the hidden-order phase of URu_2Si_2 . In this case, the hidden-order parameter is identified with rank-5 magnetic multipoles, as suggested by the divergent behaviour of the corresponding multipole susceptibility. The paper reviews recent progress in first-principle theoretical calculations allowing one to account for multipole correlations and magnetic anisotropy in itinerant heavy-fermion systems. Again, maybe triakontadipoles are not the order parameter in URu_2Si_2 . Nevertheless, the achieved theoretical development represents an important contribution to the understanding of heavy-fermion systems.

The remainder of the dossier is dedicated to superconductivity in actinide materials. First, Jean-Christophe Griveau and Éric Colineau present a detailed review of the main features of superconducting compounds containing transuranium elements. The most prominent example of this class of materials is PuCoGa_5 [9], exhibiting a critical temperature $T_c = 18.5$ K, which is astonishingly high for a heavy-fermion compound (T_c in heavy-fermion systems is usually in the 1–2-kelvin range). The nature of the bosons mediating the formation of Cooper pairs and the symmetry of the superconducting order parameter in these compounds are still matters of debate. What is clear is that the conventional BCS theory and a simple mechanism based on electron-phonon coupling are not adequate to describe the properties of these materials. Yoshichika Ōnuki et al. review in their article the Fermi surface properties of selected heavy-fermion superconductors, and address the ferromagnetic pressure-induced superconductivity in UGe_2 . Superconductivity in the presence of ferromagnetic order and the role of spin fluctuations and Fermi surface instabilities is reviewed by Dai Aoki et al., with emphasis on UGe_2 , URhGe , and UCoGe . An article by Alexander Shick and Jindrich Kolorenc concludes the issue. This article describes electronic structure calculations combining the local density approximation approach with an exact diagonalization of the Anderson impurity model. The results show that in δ -Pu and PuCoGa_5 the 5f-local magnetic moment is compensated by a moment formed in the surrounding cloud of conduction electrons, leading to a singlet ground state for the Anderson impurity. This could have important consequences for the superconductivity in PuCoGa_5 , suggesting that the unconventional *d*-wave symmetry superconducting state could be mediated by valence fluctuations, rather than antiferromagnetic ones [10].

The progress achieved in the field of actinide physics has been driven by a strict combination between theory and experiments. The latter have been crucial to unveil curious phenomena in transuranium compounds, and have been possible only thanks to the existence of specialized facilities equipped for performing experiments on radioactive materials under extreme conditions.

We hope that the range of these articles will stimulate the interest of the readers in actinide materials, a treasure box of fascinating physical phenomena that challenge and motivate fundamental scientific theory at large.

Avant-propos

La série des actinides est composée des quatorze éléments de numéro atomique Z compris entre 90 (thorium) et 103 (lawrencium). À l'exception de ce dernier, les actinides appartiennent au bloc f, leur couche électronique 5f se remplissant progressivement quand Z augmente.

À cause de l'énorme charge du noyau, les électrons 5f forment une couche compacte, restant en moyenne assez proches les uns des autres, de sorte que la répulsion coulombienne entre eux est considérable. Ceci influence profondément les propriétés des matériaux à base d'actinides, car le comportement des électrons corrélés résultant de cette forte interaction favorise une tendance à la localisation et à la formation d'un moment magnétique élevé. Cependant, l'hybridation avec les

électrons de conduction, ou avec les états électroniques des atomes voisins, favorise au contraire la tendance à l'itinérance. Cette compétition a pour résultat la création d'une bande électronique 5f étroite et instable, qui peut basculer entre des états localisés et délocalisés sous l'effet de faibles perturbations. La complexité des actinides est largement due à cette instabilité. Les effets d'hybridation sont aussi responsables de l'apparition de fluctuations, de l'amortissement de la dynamique magnétique, de la stabilisation d'états fondamentaux à fermions lourds, ou d'une supraconductivité exotique. De plus, lorsque les fluctuations quantiques deviennent suffisamment importantes, le magnétisme disparaît et des états ordonnés de type nouveau peuvent apparaître, révélant une nouvelle physique dépassant la théorie classique du liquide de Landau–Fermi [1].

Une deuxième source de complexité dans les actinides est liée à des effets relativistes, en particulier ceux associés à l'interaction électromagnétique entre le spin de l'électron et le champ magnétique résultant du mouvement orbital de l'électron autour du noyau. Un couplage spin-orbite fort et la présence de degrés de liberté orbitaux donnent lieu à une grande variété de phénomènes, impliquant des interactions électromagnétiques multipolaires. Ces interactions influencent la dynamique du système et peuvent également conduire à des transitions de phase exotiques, avec paramètres d'ordre cachés (non dipolaires). Les fluctuations des paramètres d'ordre multipolaire peuvent, par ailleurs, fournir les bosons médiateurs des supraconducteurs exotiques, ou bien conduire à de nouveaux états à fermions lourds [2].

Ce dossier des *Comptes Rendus Physique*, consacré aux nouvelles propriétés exotiques présentées par certains composés d'actinides, s'ouvre avec un article de Rebecca Flint et Piers Coleman décrivant comment la physique Kondo à deux canaux peut conduire, dans les matériaux à fermions lourds, à la stabilisation d'ordres exotiques brisant la symétrie du réseau. Ces auteurs proposent des explications originales de la nature de l'ordre caché dans URu_2Si_2 [3] et de l'état supraconducteur exotique dans NpPd_5Al_2 [4]. Le premier problème a inspiré de nombreux modèles théoriques, souvent en contradiction l'un avec l'autre. Toutefois, une description quantitative de l'ensemble des données expérimentales disponibles n'a pas encore été fournie. Lorsque la température descend en dessous de $T_{\text{HO}} = 17,5 \text{ K}$, URu_2Si_2 présente une transition de phase qui met en jeu une grande partie de l'entropie de spin disponible, mais, malgré des recherches approfondies, la nature microscopique du paramètre d'ordre n'a pas encore été identifiée. Cette phase à ordre caché présente plusieurs propriétés inhabituelles, dont l'une est un comportement Ising des électrons itinérants. L'ordre *hastatique*, proposé par Flint et Coleman pour décrire l'état ordonné d' URu_2Si_2 , explique ce comportement en considérant des électrons de conduction hybridés avec un doublet non Kramers (donc non protégé par la symétrie d'inversion temporelle) par un mécanisme qui rompt à la fois le renversement simple et double du temps. L'opérateur d'hybridation, qui mélange états de spin demi-entiers et entiers, transporte lui-même un spin demi-entier et se transforme comme un spineur. Lorsque ces spineurs sélectionnent une direction dans l'espace de spin en raison du développement de la cohérence Kondo, le renversement du temps et la symétrie de rotation de spin sont simultanément brisés et l'ordre hastatique s'établit. Par ailleurs, si un doublet de Kramers interagit avec un canal de type trou et un canal de type électron, l'effet Kondo à deux canaux brise la symétrie de conjugaison de charge pour former une paire supraconductrice composite, où le spin localisé écranté par deux électrons de conduction constitue une « partie du tissu » des paires électroniques. Un tel mécanisme est proposé pour expliquer la supraconductivité dans NpPd_5Al_2 . L'article de Flint et Coleman est un exemple du rôle joué par les actinides dans l'exploration de nouvelles frontières de la physique. Peut-être découvrira-t-on qu'après tout l'ordre caché dans URu_2Si_2 n'est pas hastatique, ou que le couplage composite ne se produit pas dans NpPd_5Al_2 , mais il est assez probable que ces nouvelles idées théoriques, stimulées par le comportement exotique de ces composés, trouvera une application dans d'autres contextes.

Les trois articles qui suivent traitent d'une autre classe de phénomènes liés à l'interaction et à l'ordre multipolaire. En fait, le premier exemple d'ordre caché dans les actinides fut celui manifesté par NpO_2 . Dans les années 1950, une transition de phase à 25 K fut observée dans cet oxyde apparemment simple. Il a fallu près de 50 ans pour comprendre et démontrer que le paramètre d'ordre primaire de cette transition de phase est un multipôle magnétique de rang 5, soit un triakontadipôle, accompagné par l'ordre de quadripôles électriques et donnant lieu à une structure ordonnée non colinéaire (3-k) qui préserve la symétrie cubique du système [5]. Un ordre similaire est observé dans la phase ordonnée d' UO_2 , mais, dans ce cas, le paramètre d'ordre primaire est le dipôle magnétique, ce qui entraîne la mise en ordre de quadripôles électriques et une distorsion interne du sous-réseau de l'oxygène [6]. Dans le dioxyde d'uranium, les interactions quadripolaires induites par les phonons (Jahn–Teller) et les mécanismes de super-échange influencent fortement la dynamique microscopique du réseau. Les excitations collectives de la structure quadripolaire ordonnée prennent la forme d'ondes quadripolaires, représentant un motif de densités de charge qui se propage sous la forme d'une modulation des moments quadripolaires [7,8]. L'article de Russel Walstedt, Yo Tokunaga et Shin Kambe offre un bref aperçu des propriétés de l'état fondamental des dioxydes d'actinides, avec un accent particulier mis sur le rôle joué par les expériences de RMN dans la compréhension de l'ordre des quadripôles et des multipôles magnétiques. L'article de Paolo Santini décrit la dynamique des modes collectifs de réseau dans UO_2 . Les ondes quadripolaires ne sont pas facilement détectables et ont été longtemps des entités insaisissables. Dans UO_2 , la solution a été obtenue par le recours à une approche expérimentale astucieuse basée sur des techniques de diffusion inélastique des neutrons. En examinant comment un faisceau de neutrons est ralenti et dévié par un cristal de dioxyde d'uranium, on a pu sonder la dynamique des quadripôles en observant les spins atomiques de l'uranium en train de « surfer » sur les vagues quadripolaires. Les signatures de celles-ci sont d'ailleurs subtiles, et une combinaison de théorie et d'expérimentation a été essentielle pour comprendre leur phénoménologie. Les expériences sur les oxydes ont stimulé une tentative théorique visant à décrire les effets des interactions multipolaires par des méthodes à principes premiers, et les résultats de cette tentative sont décrits dans l'article de Nicola Magnani, Michi-To Suzuki et Peter Oppeneer.

Dans l'article de Hiroaki Ikeda et al., ce sont des fluctuations multipolaires des électrons 5f itinérants qui sont invoquées pour expliquer la phase d'ordre caché dans URu_2Si_2 . Dans ce cas, le paramètre d'ordre caché est identifié comme

un multipôle magnétique de rang 5, ce qui est suggéré par le comportement divergent de la susceptibilité multipolaire correspondante. L'article passe en revue les progrès récemment accomplis sur les calculs *ab initio* permettant l'inclusion des corrélations multipolaires et de l'anisotropie magnétique dans les systèmes itinérants à fermions lourds. Encore une fois, il est possible que le paramètre d'ordre dans URu₂Si₂ n'ait pas été correctement identifié, mais ces réflexions théoriques représentent une contribution importante à la compréhension des systèmes à fermions lourds.

Le reste de ce numéro thématique est dédié à la supraconductivité dans des matériaux d'actinides. Tout d'abord, Jean-Christophe Griveau et Éric Colineau présentent un examen détaillé des principales caractéristiques de composés supraconducteurs contenant des éléments transuraniens. L'exemple le plus frappant de cette classe de matériaux est PuCoGa₅ [9], un composé qui présente une température critique $T_c = 18,5$ K, ce qui est étonnamment élevé pour un système à fermions lourds (la valeur de T_c dans ses systèmes est habituellement dans la gamme de 1 à 2 kelvins). La nature des bosons conduisant à la formation de paires de Cooper, ainsi que la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur dans les composés transuraniens sont encore matière à débat. Ce qui est clair, c'est que ni la théorie BCS classique, ni un mécanisme simple basé sur le couplage électron-phonon ne sont suffisants pour décrire les propriétés de ces matériaux. Dans leur article, Yoshichika Onuki et ses collaborateurs examinent les propriétés de la surface de Fermi des supraconducteurs à fermions lourds, et décrivent la supraconductivité induite par la pression dans UGe₂. La coexistence de la supraconductivité et de l'ordre ferromagnétique dans les composés UGe₂, URhGe, et UCoGe est discutée dans l'article de Dai Aoki et al., en connexion avec les fluctuations de spin et les instabilités de la surface de Fermi. Un article d'Alexander Schick et Jindrich Kolorenc conclut le dossier. Cet article décrit des calculs de structure électronique combinant l'approche basée sur l'approximation de la densité locale et une diagonalisation exacte du modèle d'impureté d'Anderson. Les résultats montrent que dans δ -Pu et PuCoGa₅ le moment magnétique 5f local est compensé par le moment associé aux électrons de conduction, de sorte que l'état fondamental de l'impureté Anderson est un singulet non magnétique. Cela pourrait avoir des conséquences importantes pour la supraconductivité dans PuCoGa₅, et suggère que l'état supraconducteur de symétrie *d* pourrait être produit par des fluctuations de valence, plutôt que par des fluctuations antiferromagnétiques [10].

Les progrès réalisés dans le domaine de la physique des actinides résultent d'une combinaison d'études théoriques et expérimentales. Ces dernières ont grandement contribué à révéler des phénomènes surprenants dans les composés transuraniens, et n'ont été réalisables que grâce des équipements spéciaux, aptes à réaliser des expériences sur des matériaux radioactifs dans des conditions extrêmes.

Nous espérons que la portée des articles qui constituent ce dossier puisse stimuler l'intérêt des lecteurs sur les actinides, qui constituent un coffre à trésors empli de phénomènes physiques fascinants qui défient et encouragent la théorie physique fondamentale dans son ensemble.

References

- [1] K.T. Moore, C.A. Marianetti, G.H. Lander, *Mater. Res. Soc. Bull.* 35 (2010) 841.
- [2] P. Santini, S. Carretta, G. Amoretti, R. Caciuffo, N. Magnani, G.H. Lander, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 807.
- [3] J.A. Mydosh, P.M. Oppeneer, *Rev. Mod. Phys.* 83 (2011) 1301.
- [4] D. Aoki, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* 76 (2007) 063701.
- [5] N. Magnani, et al., *Phys. Rev. B* 78 (2008) 104425.
- [6] S.B. Wilkins, et al., *Phys. Rev. B* 73 (2006) 060406.
- [7] R. Caciuffo, et al., *Phys. Rev. B* 84 (2011) 104409.
- [8] S. Carretta, et al., *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 167201.
- [9] E.D. Bauer, et al., *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012) 052206, and refs. therein.
- [10] D. Daghero, et al., *Nat. Commun.* 3 (2012) 7860, <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1785>, and refs. therein.

Roberto Caciuffo
European Commission, Joint Research Centre (JRC), Institute for Transuranium Elements (ITU), Postfach 2340, 76125 Karlsruhe,
Germany

Available online 5 August 2014