

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05195

研究課題名(和文)複合極限環境下での高分解能X線分光によるウラン化合物の価数ゆらぎの可能性の検証

研究課題名(英文)Verification of a possibility for valence fluctuation in uranium compounds probed by high-resolution x-ray spectroscopy under multiple extreme conditions

研究代表者

河村 直己 (Kawamura, Naomi)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・主幹研究員

研究者番号：40393318

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：ウラン化合物で見られる5f電子が生み出すエキゾチックな物性を、ウラン価数の観点から理解するために、低温・強磁場・高圧下での高エネルギー分解能X線吸収分光を実施した。測定されたウラン化合物のウラン価数はほとんど変化しなかったものの、ウラン価数が温度・圧力変化する物質をはじめで見出した。この価数変化の要因を明らかにするために、今後、物性との相関を調べる必要があるが、5f電子系物質の価数を精密に調べる手法の確立は、興味深いf電子系の物理に対する理解を進めるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：To understand exotic physical properties in uranium compounds derived by 5f electrons from a viewpoint of uranium valence states, high-energy resolution x-ray absorption spectroscopy was performed under low temperature, high magnetic field, and high pressure. A uranium compound, whose uranium valence states vary with temperature and pressure, was found for the first time, while there is little change in the valence states for most of uranium compounds. To clarify a factor of the valence variation, it is necessary to investigate the correlation with physical properties in near future. However, establishment of the method to precisely investigate valence states for the materials in 5f-electron system would advance understanding with interesting physics in f-electron systems.

研究分野：X線分光, 磁性

キーワード：ウラン化合物 量子臨界現象 価数ゆらぎ X線発光分光 X線吸収分光 ウラン価数

## 1. 研究開始当初の背景

量子相転移現象理解するための新たな機構が見いだされ[1]、価数ゆらぎの視点から量子ゆらぎを説明する理論が提唱された[2]。この価数ゆらぎ理論を実験的に検証するために、これまで様々な  $4f$  電子系化合物に対し、温度・磁場・圧力をチューニングパラメータとして X 線分光法による価数評価を行ってきた。その結果、量子臨界現象を価数ゆらぎによって説明できる結果が、圧力誘起重い電子系物質  $\text{YbNi}_3\text{Ga}_9$  や  $\text{Yb-Au-Al}$  準結晶およびその近似結晶などの一部の物質で得られている[3-5]。これらは局在性の強い  $4f$  電子に対して、チューニングパラメータによって遍歴性を制御している状況であるといえる。しかしながら、現状では、量子臨界現象と価数ゆらぎの関連性を示唆する結果が得られているのは、上述の一部の  $\text{Yb}$  化合物のみであり、 $4f$  電子系に関して言えば、価数ゆらぎ理論の普遍性は証明できていない。

一方、遍歴的な性質を含んでいる  $5f$  電子系の場合、 $4f$  電子系化合物と同様に価数ゆらぎ理論によって量子臨界現象を説明できる可能性はあるのか、という疑問が生じる。価数ゆらぎ理論を示唆する  $4f$  電子系の場合、量子臨界点近傍ではある一定の価数 ( $4f$  電子数) に収束していくような実験結果が得られている[3-6]。この中間価数状態が  $f$  電子系の量子臨界現象に対する局在性と遍歴性のバランスを意味しているのではないかと想像される。 $5f$  電子系物質でみられる  $\text{UGe}_2$  などの磁性と超伝導の共存、 $\text{URhGe}$  などのリエントラント超伝導、 $\text{URu}_2\text{Si}_2$  の隠れた秩序状態のような  $4f$  電子系では見られないエキゾチックな物性は、アクチノイド元素においても整数価数ではなく中間価数状態を実現し、価数がゆらぐことによって相反する現象と思われる磁性と超伝導の両立が実現している可能性が考えられる。このような  $5f$  電子系化合物が発現するエキゾチックな物性を、価数という視点から調べた研究例[7, 8]は少なく、 $f$  電子系の物理に対する理解を進める上でも  $5f$  電子系化合物に対する価数ゆらぎの可能性を検証することは重要であると考えられる。

## &lt;引用文献&gt;

- [1] M. Imada *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **22** (2010) 164206.  
 [2] S. Watanabe *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 104706.  
 [3] K. Matsubayashi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 086401.  
 [4] S. Watanabe and K. Miyake, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 083704.  
 [5] T. Watanuki, *et al.*, *Phys. Rev.* **B86** (2012) 094201.  
 [6] H. Nakai, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 124712.  
 [7] J.-P. Rueff, *et al.*, *Phys. Rev.* **B76** (2007) 085113.

[8] S. Heathman, *et al.*, *Phys. Rev.* **B82** (2010) 201103(R).

## 2. 研究の目的

本研究では、 $5f$  電子が生み出すエキゾチックな物性をミクロな観点から理解するために、複合極限環境 (低温・強磁場・高圧下) でのウラン化合物のウラン価数を X 線分光法によって評価し、量子臨界現象との関連性が示唆されている価数ゆらぎの可能性を探索することを目的としている。

## 3. 研究の方法

本研究を遂行するにあたり、主としてウラン価数を評価するための取り組みを実施したが、その過程において新たな電子状態研究の可能性を発見したため、その取り組みも併せて行った。以下にその概要を記す。

## (1) ウラン化合物に対する高エネルギー分解能 X 線吸収測定とウラン価数評価

複合環境下におけるウラン価数を精度よく評価するためには、高いエネルギー分解能を有し、かつ統計精度の高い X 線吸収分光 (XAS) 測定の実現が要求される。通常の XAS 測定の場合、終状態で生成される内殻正孔の寿命幅の影響により、試料に入射する X 線のエネルギー分解能を向上させても原理的にある一定以上のエネルギー分解能を超えたスペクトルを得ることはできない。一方、X 線発光分光 (XES) を利用した場合、終状態での内殻正孔の寿命幅の影響を抑制することが可能となるため[9]、高いエネルギー分解能の XAS 測定が可能となり、スペクトルの微細構造やその微小変化の観測が可能となる。そのため、本研究では、X 線発光分光を利用した高エネルギー分解能 XAS 測定を低温・強磁場・高圧下で実現した。

高分解能 XAS 測定は、大型放射光施設 SPring-8 BL39XU において行われた。ウラン  $L_3$ -吸収端 ( $2p \rightarrow 6d$  遷移) での X 線吸収に伴い発生する  $L\alpha_1$  線 ( $3d \rightarrow 2p$  脱励起) を球面湾曲 Ge 777 結晶によって分光かつ集光を行い、PILATUS 二次元検出器によってその強度を計測する。測定系全体のエネルギー分解能は約 1.2 eV であった。温度変化測定はパルスチューブ型冷凍機によって 3-300 K の温度範囲、強磁場下測定は超伝導磁石によって最大 7 T の磁場、高圧測定はダイヤモンドアンビルセルを用いて最大 6 GPa の圧力が印加された。

## (2) 偏光を利用した新しい電子状態観測手法の構築

放射光 X 線は偏光特性に優れている。単結晶試料を用いることで、軌道結合状

態などの観測が可能となる。X線吸収・発光過程においては、遷移過程における明確な選択則によって、量子数を特定した電子状態が可能となり、X線分光法による電子状態研究の新しい可能性が期待できる。XES過程では、励起過程+脱励起過程の両方で選択則が関係するため、より特定された電子軌道に関する情報が得られる。そこで、主として4f電子系の単結晶試料に対し、偏光特性を利用した新しい4f電子状態観測手法の構築を試みた。

偏光の制御は、透過型ダイヤモンド移相子によって行われ、散乱面に対してX線の電場ベクトルの振動面が平行な配置(偏光非保存(Dep.)配置)と垂直な配置(偏光保存(Pol.)配置)でXESスペクトルの測定が行われた。XES測定において用いたアナライザ結晶は、Ce、Pr、Yb La線に対しそれぞれGe 331、InSb 333、Si 620が用いられた。

<引用文献>

[9] K. Hämäläinen, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 2850.

#### 4. 研究成果

本研究では、上記の研究の方法に対する結果に関して、以下の2つの主要な成果が得られた。以下、各成果について図を交えて簡潔に記す。

##### (1) ウラン化合物に対する高エネルギー分解能X線吸収測定とウラン価数評価

様々なウラン化合物に対して、ウランL<sub>3</sub>-吸収端での高エネルギー分解能XASスペクトルの取得に成功した。図1にその結果の一例を示す。比較のために、UPd<sub>3</sub>(U<sup>4+</sup>)、UCd<sub>11</sub>(U<sup>3+</sup>)の結果を併せて示す。希土類元素の場合と同様に価数の相違によって主吸収(white-line)ピークエネルギーがシフトする、いわゆる化学シフトを生じる。この化学シフトを利用することで、原理的にはウラン価数を評価することが可能となる。図1の結果から、本研究で用いた一連のウラン化合物のウラン価数は4価に近い状態であることがわかる。これらのウラン化合物では、UPd<sub>2</sub>Cd<sub>20</sub>を除いてスペクトルの温度変化が観測されておらず、したがって、ウラン価数の温度変化がないことが明らかになった。UPd<sub>2</sub>Cd<sub>20</sub>では、図1で示されているとおり、明瞭な温度変化が観測されており、U<sup>3+</sup>とU<sup>4+</sup>成分の強度比に変化を生じているため、ウラン価数が変化していることがわかる。ウラン価数の変化量は、2-300 Kの温度範囲で0.04程度と見積もられる。また、UT<sub>2</sub>X<sub>20</sub>(T=Co, Mo, Pd, Ir, X=Al, Zn, Cd)単結晶試料に関しては、磁場変化の測定も行った。磁

場0-7 Tの範囲では、統計精度の範囲内でウラン価数の変化は観測されていない。

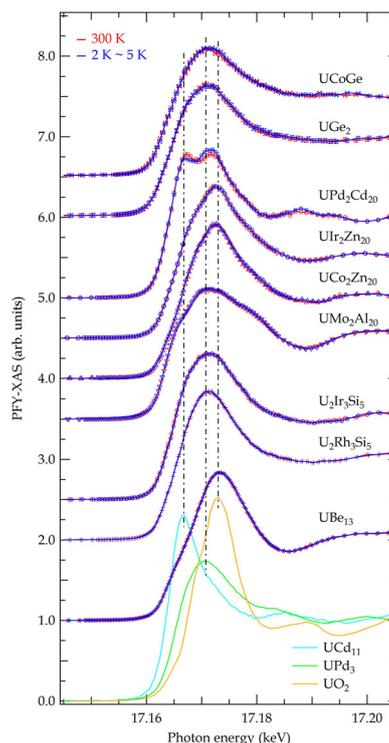


図1 様々なウラン化合物に対するウランL<sub>3</sub>-吸収端での高エネルギー分解能XASスペクトルの低温(2~5 K)と室温(300 K)での結果。U<sup>3+</sup>およびU<sup>4+</sup>の参照物質であるUCd<sub>11</sub>およびUPd<sub>3</sub>の結果も併せて示す。

UPd<sub>2</sub>Cd<sub>20</sub>においては、高圧力下でのウラン価数評価が行われた。UPd<sub>2</sub>Cd<sub>20</sub>に関しては、強磁性転移前後や圧力誘起超伝導転移近傍でのウラン価数の変化は観測されていない。一方、UPd<sub>2</sub>Cd<sub>20</sub>ではスペクトルの圧力変化が観測された。その結果の一例を図2に示す。圧力の増加とともに、U<sup>3+</sup>ピーク強度が減少し、U<sup>4+</sup>ピーク強度が増加していく、いわゆるウラン価数が増加する様子が観測されている。この変化の様子は、温度減少に伴う変化と類似しているが、価数変化量は0-6 GPaの圧力範囲で約0.13と、温度による変化量よりも遥かに大きい。現状では、ウラン価数の変化とマクロ物性の相関は明らかになっていないが、ウラン原子間距離との関連性が示唆される。ウラン原子間距離の減少に伴い、f電子と伝導電子との混成効果が増大することで、ウランの価数変化が生じていると考えられるが、今後、高圧下での電気抵抗や磁化率測定などのマクロ物性測定を行い、ウラン価数変化の要因について明らかにする必要がある。

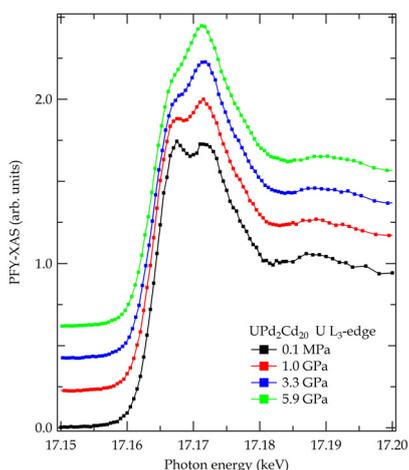


図 2 UPd<sub>2</sub>Cd<sub>20</sub> 単結晶試料に対するウラン L<sub>3</sub>-吸収端での高エネルギー分解能 XAS スペクトルの室温 (300 K) での圧力変化の様子。

(2) 偏光を利用した新しい電子状態観測手法の構築

4f 希土類元素の L<sub>3</sub>-吸収端の XAS スペクトルにおいて、2p→5d (E1) 遷移の主吸収 (white-line) の低エネルギー側の裾の位置において、2p→4f 電気四重極 (E2) 遷移が観測される。この遷移確率は非常に小さいが、このエネルギーで電子励起させた場合、発光過程の中間状態における f-d 電子間クーロン相互作用によって、XES スペクトルにおいて E1 遷移と E2 遷移の寄与が明瞭に分離される。E1 および E2 遷移および脱励起過程では、明確な選択則に支配されるため、単結晶試料では、試料へ入射する X 線の偏光 (電場ベクトルの振動方向) を制御することによって、遷移先の軌道の対称性を反映したスペクトルの変化が期待される。特に E2 遷移の場合には、4f 電子状態に関する直接的な情報が得られることが期待される。そこで、本研究では E2 遷移に焦点を絞り、4f 電子状態の対称性について議論するための新しい観測手法の構築を行った。

4f 電子系物質 (R : Ce、Pr、および Yb 化合物) に対して、RT<sub>2</sub>X<sub>2</sub> 系および RT<sub>2</sub>X<sub>20</sub> 系 (T : 遷移金属、X = Al、Si、Zn など) 試料における XES スペクトルの偏光依存性の観測に成功した。図 3 には、一例として CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> および YbCo<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> の結果を示す。E1 および E2 ピークの両者において、Dep.配置と Pol.配置で明らかな相違が見られることがわかる。また、CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> においては、その相違の温度変化がほとんど観測されていないのに対し、YbCo<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> では、E2 ピークのみ Dep.配置と Pol.配置で温度変化が観測されている。YbCo<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> で見られる E2 ピークの温度変化は、いくつかの Yb 化合物でも観測さ

れている。また、E2 ピークは結晶方位と入射 X 線の電場ベクトルの振動方向と強い相関があることも明らかになっている。理論計算によるシミュレーションとの比較によって、結晶場基底状態の決定が可能であることが示され、今後、本手法は結晶中の 4f 電子状態の詳細を調べる有用な手段になることが期待される。

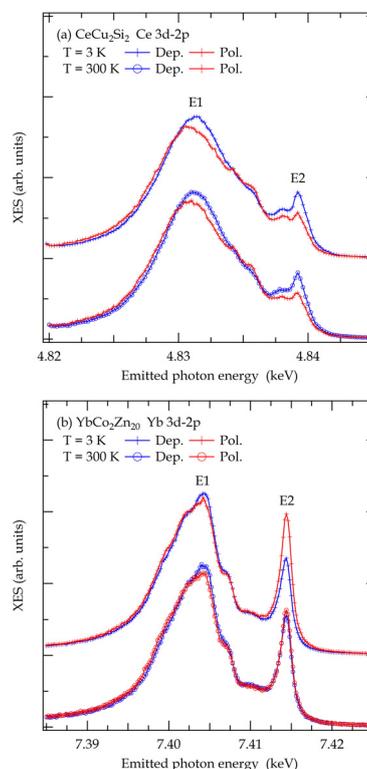


図 3 (a) CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 単結晶試料における入射エネルギー 5.7815 keV での Ce 3d-2p XES、および (b) YbCo<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> 単結晶試料における入射エネルギー 8.9380 keV での Yb 3d-2p XES スペクトルの Dep.配置および Pol.配置に対する温度 3 K および 300 K での結果。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① N. Ishimatsu, N. Kawamura, M. Mizumaki, H. Maruyama, H. Sumiya, and T. Irifune, Applications of nano-crystalline diamond anvils to X-ray absorption spectroscopy under high pressure, High Pressure Research, 査読有、36、2016、381-390 DOI: 10.1080/08957959.2016.1205048
- ② Naomi Kawamura, Noriko Kanai, Hisashi Hayashi, Yasuhiro H. Matsuda, Masaichiro Mizumaki, Kentaro Kuga, Satoru Nakatsuji, and Shinji Watanabe, Lifetime-Broadening-Suppressed X-ray Absorption Spectrum of β-YbAlB<sub>4</sub> Deduced from Yb 3d→2p Resonant X-ray Emission Spectroscopy, Journal of the Physical Society of Japan, 査

読有、86、2017、14711

DOI: 10.7566/JPSJ.86.014711

- ③ Hironori Tonai, Norimasa Sasabe, Takayuki Uozumi, Naomi Kawamura, and Masaichiro Mizumaki, Estimation of Ce 4f-5d Interaction by Analysis of Partial Fluorescence Yield at the Ce  $L_3$  Edge of CeO<sub>2</sub>, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有、86、2017、093704  
DOI: 10.7566/JPSJ.86.093704
- ④ N. Kawamura, E. Ikenaga, M. Mizumaki, N. Hiraoka, H. Yanagihara, and H. Maryama, Magnetic circular dichroism of X-ray spectroscopy for spinel-type ferrites in hard X-ray region: X-ray absorption, X-ray emission, and X-ray photoemission, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 査読有、220、2017、81-85  
DOI: 10.1016/j.elspec.2017.01.009

[学会発表] (計 13 件)

- ① Naomi Kawamura, Hironori Tonai, Masaichiro Mizumaki, Takayuki Uozumi, and Shinji Watanabe, Quantum Criticality and Valence Fluctuation Study for Ce- and Yb-based Compounds Probed by 3d-2p Resonant X-ray Emission Spectroscopy, The 20th International Conference on Magnetism, 7th July, 2015, Barcelona (Spain)
- ② 河村直己, 新田清文, 朝倉博行, 水牧仁一朗, X 線発光分光による高エネルギー分解能 XAFS 分光, 第 18 回 XAFS 討論会, 2015 年 7 月 30 日, 高エネルギー加速器研究機構 (茨城県・つくば市)
- ③ 河村直己, 水牧仁一朗, 新田清文, 朝倉博行, SPring-8 BL39XU および BL01B1 における共鳴 X 線発光分光の現状, 第 29 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2016 年 1 月 11 日, 東京大学 (千葉県・柏市)
- ④ 河村直己, 水牧仁一朗, 魚住孝幸, 藤内博紀, 松林和幸, 岩谷誠, 北川健太郎, 広瀬雄介, 本多史憲, 渡辺真仁, Yb 3d-2p 共鳴 X 線発光分光による YbCo<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> および YbCo<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub> の電子状態の研究, 日本物理学会第 71 回年次大会, 2016 年 3 月 21 日, 東北学院大学 (宮城県・仙台市)
- ⑤ N. Kawamura, M. Mizumaki, E. Ikenaga, N. Hiraoka, H. Yanagihara, and H. Maruyama, Magnetic circular dichroism of X-ray absorption, emission and photoemission in spinel-type ferrites, 39th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics, 7th July, 2016, Zürich (Switzerland)
- ⑥ 河村直己, 水牧仁一朗, 藤内博紀, 魚住孝幸, 広瀬雄介, 本多史憲, YbCo<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> における共鳴 X 線発光分光の線二色性の研究, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年 9 月 15 日, 金沢大学 (石川県・金沢市)
- ⑦ 河村直己, 水牧仁一朗, 新田清文, 朝倉博行, BL39XU の X 線発光分光の現状, 第 30 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2017 年 1 月 8 日, 神戸芸術センター (兵庫県・神戸市)
- ⑧ 河村直己, 本多史憲, 広瀬雄介, 鈴木佳孝, 水牧仁一朗, 仲村愛, 青木大, UGe<sub>2</sub> における低温・高圧条件下での共鳴 X 線発光分光, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017 年 3 月 17 日, 大阪大学 (大阪府・豊中市)
- ⑨ Naomi Kawamura, Yusuke Hirose, Yoshitaka Suzuki, Fuminori Honda, Masaichiro Mizumaki, Hiroshi Doto, Dexin Li, Yoshinori Haga, Yusei Shimizu, Ai Nakamura, Dai Aoki, and Yoshichika Ōnuki, Uranium valence states probed by x-ray absorption and emission spectroscopy at uranium  $L_3$ -edge, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2017, 20th July, 2017, Plague (Czech Republic)
- ⑩ 河村直己, 共鳴 X 線発光分光による複合極限環境下での電子状態の研究, 第 20 回 XAFS 討論会 (招待講演), 2017 年 8 月 6 日, 姫路じばさんびる (兵庫県・姫路市)
- ⑪ 河村直己, 広瀬雄介, 鈴木佳孝, 本多史憲, 水牧仁一朗, 土塔寛, 李徳新, 芳賀芳範, 仲村愛, 青木大, 大貫惇睦, X 線吸収・発光分光によるウラン化合物のウラン価数状態の研究, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月 21 日, 岩手大学 (岩手県・盛岡市)
- ⑫ 河村直己, 水牧仁一朗, 下笠諒平, 三村功次郎, BL39XU におけるマルチアナライザー型 X 線発光分光測定装置の現状, 第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2018 年 1 月 10 日, つくば国際会議場 (茨城県・つくば市)
- ⑬ 河村直己, 播木敦, 広瀬雄介, 本多史憲, 水牧仁一朗, 魚住孝幸, 共鳴 X 線発光分光による YbCo<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> の Yb 電子状態の研究, 第 73 回日本物理学会年次大会, 2018 年 3 月 22 日, 東京理科大学 (千葉県・野田市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

河村 直己 (KAWAMURA, Naomi)  
公益財団法人 高輝度光科学研究センター  
・利用研究促進部門・主幹研究員  
研究者番号： 40393318