

X線共鳴発光分光法による高圧下での4f電子系化合物の物性研究

山岡人志 独立行政法人 理化学研究所播磨研究所 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

Ignace JARRIGE 独立行政法人 日本原子力機構量子ビーム応用研究部門
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨 圧力は物性を変えるひとつの重要なパラメーターである。高圧下での物質の電子状態を調べる手段は、光電子分光等の電子分光法の手法が使えないため、放射光を利用した共鳴X線発光分光が有力な測定法のひとつとなる。我々の実験では、高圧の発生にはダイヤモンドアンビルセルを使用し、入射する放射光はX線ミラーで集光する。この解説では、この実験の意義と手法を述べたあと、X線共鳴発光分光の原理を概説し、そのあと、いくつかの測定例、特に、4f価数揺動系化合物の実験例を示す。

1. はじめに

低温、高圧、強磁場といった極端条件下での物質研究は、現在、最も魅力的で最先端の物質科学のひとつとなっている。我々は、その中で、放射光を利用した高圧下、または、低温下での物性研究を、共鳴発光分光という手法を通して行っている。ここでは、この手法の意義と方法について説明し、最近の実験例を示しながら、この手法から何がわかるのか、何が面白いのかを解説したい。高圧下の科学と言えば、放射光の利用では、地球惑星科学における巨大な加圧装置のイメージがあるかもしれないが、手のひらに乗るサイズの小さな加圧装置も広く使われている。我々は、様々な物質の物性を調べてきているが、この解説では、紙面の制約のため、4f電子系、特に、その中でも、重い電子系や価数揺動系の話を中心に行う。我々がこれらの研究を通して一番知りたいことは、簡単に言えば、「相転移のメカニズム」、「なぜ秩序状態が出現するのか」である。圧力によって電子状態が変化し、それに、価数転移が関わる現象をここでは述べる。

高圧下では、一般に、金属化、配位数と充填率の増加、磁性の消失や出現が起きる。物質に圧力をかけると体積が減少し格子が縮む。そしてバンドが広がって重なる。絶縁体では、電子がつまってきて金属化が起きる。配位数に関しては、シリコンやカーボンの化合物などでは、圧力をかけることにより構造相転移を起こして配位数が上がる。磁性の発現は電子スピン間の交換相互作用が起源であるが、有名なインバーは、強磁性合金のために、温度を下げると、磁性出現に伴う結晶の膨張（磁歪）と格子の熱収縮が相殺しあい、密度の温度変化が小さくなる。一般の磁性体

では、圧力をかけて密度を上げると、バンドが重なってきて、強磁性相関が破壊されて磁性を失ってくる。しかし、希土類化合物では、Yb系化合物にみられるように、逆に加圧により磁気的性質を帯びるものも多い。圧力をパラメーターとして物性を研究する大きな利点のひとつは、まず、化学組成を変化させた場合と違い化学的な環境を変えることなく、そして、結晶構造に部分的な disorder を起こさずに、電子構造を変化させることができることである。圧力は、物理現象をよりシンプルな形で抽出することができる。

我々が、通常の実験で扱う圧力は、100 GPa 程度までである（1 GPa は約 1 万気圧。1 bar = 10^5 Pa）。高圧の分野では、大体 2 GPa 以上を超高圧と言っている。この圧力以上では、室温でほとんどの圧力媒体が固化する。話は少しそれるが、自然界での高圧～超高圧現象としては、地球内部のマントルや核における 10–360 GPa かつ数千度の状態、木星や土星の中心付近では 4–7 TPa の液体金属水素状態、さらに、宇宙空間の白色矮星における重力による 10^{20} Pa の金属状態がある（ただし、フェルミエネルギーは MeV と高く、表面温度は数千 K と推測されている）。白色矮星が、重量崩壊しないのは、完全縮退した電子ガスによる圧力が拮抗を保っているためである。もっと重い星では、重力による圧力で中性子星、あるいは、ブラックホールへと変化する。これらは、超高圧高温、あるいは、超強磁場の極限状態であるが、我々の対象とする物性物理においては、後で述べるように、高圧ではあるが、逆に低温での現象が、おもしろい。高圧低温では、圧力誘起の超伝導を起こす化合物も多い。後で示すように、Ce 系化合物では、圧力により磁性が消失し、その後、近藤効果、フ

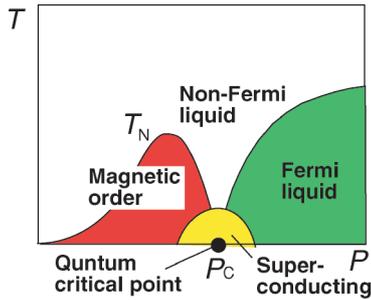


Fig. 1 Conceptual figure of physical properties around the quantum critical point.

フェルミ液体の特性を示す変化を起こす。逆に、Yb系化合物では、高圧をかけていったとき近藤効果がなくなり、磁性を帯びてくる。0 K付近でのこの転移点を量子臨界点 (quantum critical point: QCP) とする。重い電子系では、QCP 付近では、非フェルミ液体の性質を示し、この付近での物性が奇妙な振る舞いを示したり、量子臨界揺らぎによる超伝導を発現したりすることがあるため、多くの興味を引いている。この概念をまとめたものを Fig. 1 に示す。後で示すいくつかの Ce 系及び Yb 系化合物は、圧力をパラメーターとして、磁性体からフェルミ液体への転移、あるいは、その逆の転移を示す。

尚、以下で示す高圧下での測定例は実験上の制約から室温で行われている。常圧での価数の温度変化を見たとき、温度変化がほとんどないか、あるいは、低温下で価数揺動が強くなる例が多いこと、また、高圧下では、温度効果よりも圧力効果の方が大きくなると考えられることから、室温高圧下での測定結果でも量子臨界点付近の物性に対する議論は可能だと考えている。

2. 発光分光を利用する意義と高圧実験の方法

2.1 高圧下で発光分光を利用する意義

物質の電子構造は、結晶構造とともに物性を決める最も重要なファクターである。フェルミ面付近の電子状態から各レベルの電子の結合エネルギーまでを直接測定する有力な方法は光電子分光である。相補的な情報を与える方法として、X線吸収分光や、ここで使っているX線発光分光がある。X線分光の利点は、基本的にバルク敏感であることにもある。我々は、常圧下では、同じサンプルに対して、光電子分光とX線発光分光の両方を行い、その物性を議論することもある¹⁻³⁾。しかし、高圧下では、光電子分光の手法は使えない。高圧下での物性を調べるプローブとしては、現在、放射光からのX線が最もすぐれており、これが、我々が、高圧下で発光分光の手法を使っている主な理由である。逆に、高圧下での放射光実験は、放射光の特性を最も有効利用した研究テーマとも言える。さら

に光電子分光では、絶縁体はチャージアップの問題があるため通常測定対象とできない。しかし、発光分光にはこのような制約はない。吸収分光や発光分光には、元素選択性という大きな利点もある。

また、我々は、高圧発生のために、次に述べるDiamond anvil cell (DAC) を通常使っているが、こちらは、サンプルが小さくてすむという利点がある。一方、中性子散乱を利用する高圧実験では、大きなサンプルが要求され、従って、かけられる圧力の上限値も下がってくる。大きなサンプルができない物質やより高い圧力での測定には、X線の利用が適している。共鳴を利用する発光分光では、元素選択性、あるいは、サイト選択性にもすぐれているという特徴をもつ。共鳴発光分光は、特に、たとえば、希土類の L_3 端の場合は $5d$ サイトを反映しているスペクトルを観測することによって、価数やバンドの電子状態がよくわかるというすぐれた利点がある⁴⁾。X線吸収分光法と比べたときの利点は、吸収スペクトルの分解能が非常に良いこと、透過法で測定できないサンプルも測れ、また、サンプルを薄く加工する必要もないこと、共鳴を使うため価数敏感になること、サイト選択性が強いこと、そして、局在性の定性的な議論も可能であることなどであろう。尚、ダイヤモンドは、赤外・遠赤外光を透過させるため、これらの光を使って高圧下での光学的な測定も行われてきている⁵⁾。これは、サンプルからの反射光を解析して光学的な伝導度を観るもので、我々の発光分光測定と同様に高圧下での電子状態に関する情報を与える。

2.2 DACの利用

高圧発生技術は、静的に発生させるものと動的に発生させるものがある。物性研究には、静的圧力が使われることが多い。いろいろな高圧の技術は、地球惑星科学の研究から学ぶことが多く、我々はその長年の成果の恩恵に与っている。高圧をかける方法としては、低圧から高圧の順に、ピストンシリンダー (3 GPa 程度まで) ⇒ 立方体アンビル ⇒ 多面アンビル (10 GPa 程度まで) ⇒ ダイヤモンドアンビル (diamond anvil cell: DAC, 50 GPa 以上も可能) の方法がある⁶⁾。高圧になるほど、測定できる対象は小さくなり、プローブとして小さなビームが必要となる。我々は、高圧発生装置として Fig. 2(a) に示すような、小さなサイズの DAC を使っている。

DAC は、16面カットされた厚さ 2 mm 程度以下のダイヤモンドペアーを試料を挟むアンビルとして使う。ダイヤモンドの先端を直径数 $100 \mu\text{m}$ 程度に平らにし (この部分をキュレットと言う)、これらの中に試料を入れる $100 \mu\text{m}$ 程度の穴をあけた Be ガスケットをはさむ (Fig. 2(b))。試料は、このガスケットの穴に顕微鏡を見ながら入れる作業となり、経験を要する。大気に曝せない試料は、グローブボックスを使っての作業になり、根気を必要とする。キュレットの径が小さいほどより高圧をかけることができる。

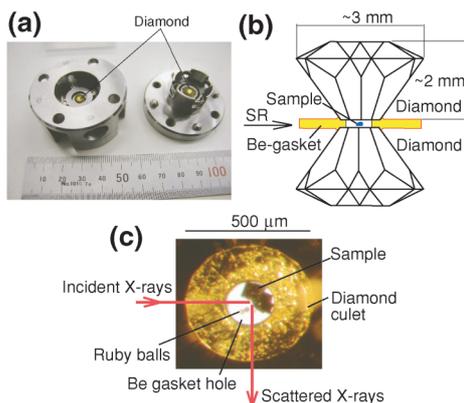


Fig. 2 (a) Diamond anvil cell system. (b) Diamond anvil with a Be-gasket. (c) Enlarged image of the sample in the Be-gasket hole.

ダイヤモンドは、不純物として窒素を含む Type I と含まない Type II とがあり、Type I は赤外に吸収帯があるため、赤外領域の光を使った実験には向かない。Be ガasket を使う理由は、X 線の透過性の良さにある。しかし、それでも、例えば Ce *L* X 線の測定では、SPring-8 からのアンジュレーター光を使っても、サンプルによっては、特に高圧において信号強度が非常に弱くなり厳しい測定となる。ダイヤモンドの中心に先端だけ残して穴をあけ実効的な厚さを薄くしたり、完全に穴を開けその先にさらに小さな薄いダイヤモンドをおいて、X 線をダイヤモンドを透過させるようにしたシステムもある。DAC による高圧発生は、数 100 GPa 程度まで到達している。我々は、現在、数 10 GPa 程度までの圧力で実験をすることが多い。尚、Be ガasket は、あらかじめ試料なしの状態では DAC である程度加圧してから使っている。高圧発生は、この DAC やガasket の性能によるところが大きい。尚、J-PARC のパルス中性子回折高圧実験では、主として水素の観測を目的として、試料容積をできるだけ上げるために、アンビルとして単結晶ダイヤモンドより硬いナノ多結晶ダイヤモンドの利用も検討されている⁷⁾。

Fig. 2(c) は、サンプルを入れた部分を実体顕微鏡で拡大して見たものである。圧力モニターは、直径が 10 μm 程度のルビーボールをいれておき、ダイヤモンドを通してレーザーを入れ、ルビーからの赤色の蛍光 ($\sim 694 \text{ nm}$) をモニターして圧力を測定する。波長が圧力とともに規則正しく変化することを利用している⁸⁾。ただし、圧力が約 20 GPa 以上と高くなるとピークシフトが線形関係からずれてくる⁹⁾。ルビー蛍光のふたつのラインの強度比から温度も見積もることもできる¹⁰⁾。低温でルビー蛍光の波長は短い方にずれてくるが、このルビー蛍光を用いた低温での圧力測定も行われている¹¹⁾。圧力媒体は、基本的には静水圧 (等方的な圧力) を高圧下でかけられるものが理想である。我々は、シリコンオイルを使うことが多いが、高圧下では固化してきて、静水圧がかかりにくくなり、圧力の

値の信頼性が落ちてくる。圧力媒体としては、他にフッリナート、メタノールとエタノールの混合溶液 (これらは室温で約 10 GPa まで固化しない)、ダフネオイル、希ガスなども、目的やかける圧力に応じて使われている。室温で 10 GPa 以上の圧力領域では、すべての液体が固化してくる。ヘリウムや水素ガスは 50–60 GPa 付近まではほぼ静水圧を保つことができる。ただし、ヘリウムでも 1.5 K、約 2.5 GPa で固化する。反応性の高い試料だと、圧力媒体によっては酸化したり、反応したりすることもあり、我々も何度か失敗している。圧力媒体の選択には、注意が必要である。圧力を加える方法としては、我々は、ボルトを締めていくピストンスクリー方式を使うことが多いが、レバー式も使われている。Gas-membrane と言って、薄い金属版の間に高圧ガスを入れられるようにしたものを DAC に組み込み、ガスによって圧力をコントロールできるようにしたものもある。低温かつ高圧下での測定、あるいは、なめらかな圧力をかける必要がある測定では、この gas-membrane を使ったシステムが望ましい。地球惑星科学の分野では、ダイヤモンドを通してレーザーにより加熱したり、衝撃波を与えてさらに加圧することも考えられている。

2.3 ビームライン

我々は、主として、SPring-8 BL12XU を使って実験を行っている¹²⁾。これは、NSRRC (台湾) が建設し運営をしている。プロポーザルは英語になるが、誰でも出すことができる。NSRRC は、SPring-8 に偏向電磁石とアンジュレーターの 2 本のビームラインを持っている。このアンジュレータービームラインは、もともと、X 線非弾性散乱測定用に建設されたもので、高圧実験が多く行われているという特徴がある。高圧実験では、DAC を使うことが多いため、サンプルサイズは、数 10 μm 程度以下になる。従って、入射光は、数 10 μm 程度以下に集光させておく必要があり、Fig. 3 に示すように、BL12XU では、トロイダルミラーと Kirkpatrick-Baez (K-B) ミラーとを組み合わせて集光し、 $\sim 20 \times 30 \mu\text{m}^2$ のサイズのビームを得ている¹³⁾。発光分光は、ヨハン型の分光システムが構築されており、発光スペクトルの分解に必要な分光システムの分解能に応じて、曲率半径が約 $R=1 \text{ m}$ と 2 m の分光結晶を使う。総合的な分解能は、 $R=1 \text{ m}$ の分光結晶を使った場合、分光結晶にもよるが、概ね 1 eV 程度である。より高分解能を得たいときは、標準分光器のあとに、チャンネルカットの単結晶 2 組が挿入され、 $R=2 \text{ m}$ の分光結晶が使われる。分解能は $R=1 \text{ m}$ の場合と比べ数倍程度あがる。しかし、当然、信号強度は弱くなる。検出器は、小型の半導体検出器が使われている。発光分光測定系は、大気中にある。低いエネルギーになると空気による吸収が非常に大きくなるため、He ガスをフローさせた箱を、試料、分光結晶、検出器の間に置いている。サンプルを低温にするときは、冷凍機を使い、サンプル周辺のみ真空の雰囲気中に

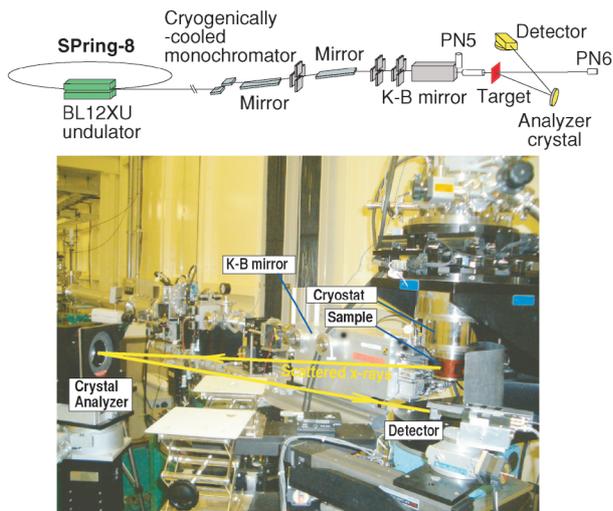


Fig. 3 Experimental setup at SPring-8 BL12XU. The beam is focused on the sample by toroidal and K-B mirrors. (Ref. 12), 13))

置かれる。尚、APSのSector 30のMERIXという装置では、diced analyzer（結晶表面に細い溝をたくさん掘って結晶性をあまり損なわずに曲げやすくしたもの）とstrip detectorとの組み合わせにより、現在、100 meV程度まで分解能を上げること成功している。

3. X線共鳴発光分光の原理

X線散乱測定の概略をまとめたものをFig. 4に示す¹⁴⁾。X線散乱には弾性散乱と非弾性散乱がある。前者はBragg散乱を利用すれば物質の構造を決定できる。弾性散乱のひとつで、共鳴を利用した共鳴X線回折実験も進展している¹⁵⁻¹⁷⁾。我々は、ここでは、X線非弾性散乱を扱う。非弾性散乱では、測定するエネルギーは、入射エネルギーの一部が物質に移動するため入射エネルギーとは違ってくる。この違いと変化から電子状態を推定する。X線散乱には、非共鳴と共鳴散乱とがある。

X線散乱断面積 = 非共鳴（Thomson散乱 + 磁気散乱）
+ 共鳴（双極子 + 電気四極子）

非共鳴非弾性散乱は、共鳴を使わないので強度は弱くなるが、測定したスペクトルの解釈という点では、やりやすくなることが多い。さらに、共鳴非弾性X線散乱は、弾性散乱のすそ野の弱い非弾性散乱成分を見る低エネルギー励起で価電子帯の情報を得る resonant inelastic x-ray scattering (RIXS) と、入射光が共鳴したレベルとは違うレベルの発光を見る core-level 励起の resonant x-ray emission spectroscopy (RXES) とがある。後者のRXESには、共鳴ラマン散乱（resonant Raman scattering）成分と蛍光

X-ray scattering

A. Elastic scattering

- (1) Bragg scattering (diffraction) ⇒ crystal structure
Magnetic diffraction ⇒ magnetic structure
- (2) Resonant diffraction ⇒ magnetic, charge, orbital order, multipole order

B. Inelastic x-ray scattering ⇒ electronic structure

- (1) Non-resonant x-ray scattering
 - Phonon
 - Valence band excitation
 - Core-level excitation (Raman scattering)
 - Compton scattering (valence+core-electron)
 - Klein-Nishina formula ---
 - ⇒ electron momentum distribution
 - magnetic Compton scattering ⇒ magnetic moment
- (2) Resonant inelastic scattering
 - Kramers-Heisenberg formula ---
 - RIXS L-edge: 2p-3d-2p
 - K-edge: 1s-4p-1s, 1s-2p-1s
 - ⇒ charge transfer, dd excitation, magnon, spin flip, etc
 - RXES K-edge: 1s-4p excitation, 2p-1s deexcitation
 - K-edge: 1s-3d excitation, 3p-1s deexcitation
 - ⇒ spin state, valence state
 - L-edge: 2p-5d excitation, 3d-2p deexcitation
 - ⇒ valence state

Fig. 4 Description of elastic and inelastic x-ray scatterings. This review focuses on the use of resonant x-ray emission spectroscopy at the L-edge (pink area).

(fluorescence) 成分とがある。これらは、入射光により電子系が一度中間状態への励起し、その後、緩和する二段階のプロセスとして起こる。この両者は、ともにKramers-Heisenbergの式に基づいており厳密な区別はなく、単にRIXSとして扱われることも多い。狭い意味での低エネルギー励起のRIXSは石井賢司氏による解説があり¹⁸⁾、両者の総合的な解説は小谷章雄氏が放射光学会誌等でそれぞれ行っている¹⁹⁻²¹⁾、そちらも参考にしていきたい。狭い意味でのRIXSにおいては、弾性散乱のピークのすそ野の非弾性散乱の低エネルギー励起、すなわち、電荷移動、電荷秩序、dd励起、マグノン励起などに関連した弱いピークを高分解能測定する。2p-3d-2pのL端での軟X線でのRIXSでも1s-4p-1sのK端での硬X線でも同様の情報が得られるが、K端での硬X線RIXSでは、軟X線RIXSと違い、単結晶を対象にして上の低エネルギー励起のピークの運動量依存性が測定できるという特徴をもつ。

RXESでは、例えば希土類化合物では、希土類原子のL吸収端付近に入射エネルギーを共鳴させた測定が行われる^{22,23)}。L端における2p-3d RXESでは、Fig. 5(a)に示すように、2p-5d（双極子あるいは4極子）励起後の3d-2p発光を測定する。このため、上記の低エネルギー励起のRIXSと比べて信号強度は一般に強い。Fig. 5(b)は、各状態での全エネルギーに対するエネルギースキームである。

原理的な話は、すでに、上記の過去の解説があるので、以下では、概略のみを述べる。 L 吸収端付近で入射エネルギーをスキャンして発光を観測すると、ラマン成分と蛍光成分とが見える。我々が観測しているのは、基底状態ではなく、内殻にホール (core-hole) がある終状態である。この core-hole の存在はレベル間の相互作用に大きく影響する。しかし、蛍光成分に対してはこの影響は小さく、その発光のエネルギー位置はほとんど価数に依存しない。例えば、 $4f$ 電子系の L_{α} 蛍光の場合は、価数が変わると $2p$ と $3d$ 両方の core-level と同じ程度シフトしているので、 L_{α} 蛍光のピーク位置は価数に変化してもほとんどシフトしない。一方、共鳴ラマン成分は価数に敏感である伝導帯の電子状態を反映しているものなので、ラマン成分のピー

ク的位置は価数によって数 eV 程度ずれる。この価数の違いによるエネルギーのずれは、終状態の core-hole と伝導帯に励起された電子のクーロン相互作用による。一般に、吸収端から上の入射エネルギーでは、蛍光成分が強くなり、吸収端から下のエネルギーにいくにつれて、ラマン成分強度が支配的になる。価数揺動系化合物においては、ふたつ以上の価数がひとつの化合物のなかに共存し、ラマン成分が複数のピークをもつようになる。この価数揺動は、違う価数同士のエネルギー差が小さい Ce, Sm, Eu, Tm, Yb 系の化合物で特に起こりやすい²⁴⁾。この分裂したそれぞれのラマン成分のピーク位置は、入射エネルギー依存性をもつ。一方、蛍光成分は、入射エネルギー依存性を持たない。このように、ラマンのピークは価数状態に敏感なので、RXES を使って価数の評価がなされる。我々は、この特性を利用して、価数揺動系化合物の価数を調べることで物性を議論することを行ってきている^{1,25-33)}。

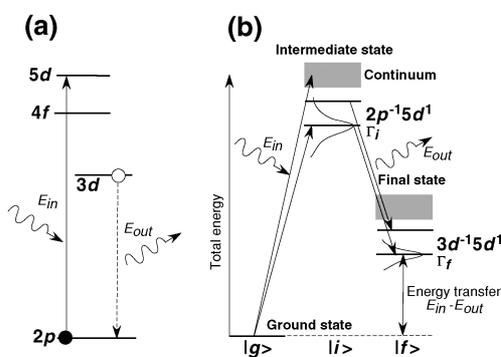


Fig. 5 (a) One electron picture of the RXES process: $2p$ - $5d$ excitation and $3d$ - $2p$ de-excitation. E_{in} and E_{out} are incident and emitted photon energies, respectively. (b) The RXES process in a configuration scheme.

Fig. 6 に超伝導体 $\text{YbGa}_{1.15}\text{Si}_{0.85}$ の測定例を示す³⁾。この物質に関しては、後で圧力依存性も示すが、加圧により価数が劇的に変化していることが最近見いだされた。Fig. 6 (b)の横軸は、energy transfer と言って系に移動したエネルギーのスケールで表されており、入射エネルギー (E_{in}) と出射エネルギー (E_{out}) の差 ($E_{in}-E_{out}$) になる。この場合、ラマン成分は入射エネルギーを変えてもかわらず、逆に蛍光成分が動くことになる。Fig. 6(c)は、これをマッピングしたものである。測定されたスペクトルに対して Voigt 関数等を仮定したフィットを行ってラマン成分を分離し、価数の評価が行われる。この例が Fig. 6(d) に示されている。メインの2価成分と同時に、弱い3価成分が分離されている。

通常の X 線吸収 (XAS) スペクトルでも、価数揺動がある場合は、ホワイトピークが分離する。発光分光の場合

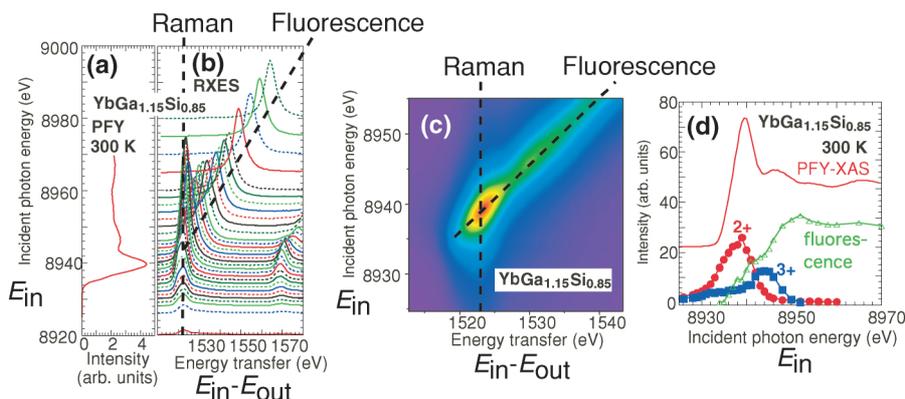


Fig. 6 RXES spectra as a function of the incident photon energies with the PFY-XAS spectra for $\text{YbGa}_{1.15}\text{Si}_{0.85}$ at ambient pressure. The vertical position of the each RXES spectra in the panel (b) corresponds to the incident photon energy of PFY-XAS spectrum they were measured at in the panel (a). (c) Contour images of the RXES spectra. (d) Analyzed results of the Raman and fluorescence components as a function of the incident photon energies by the fitting procedure with the PFY-XAS spectra. Closed circles and closed squares correspond to the $2+$ and $3+$ components, respectively. (Ref. 3))

合、入射エネルギーが吸収端から十分高いところで蛍光成分のみを測定し、そのピークに検出器の位置をもってきて固定し、入射エネルギーのスキャンを行う。そうすると、partial yieldとして吸収スペクトルに相当するものが得られる³⁴⁾。我々は、これを、partial fluorescence yield (PFY-XAS) スペクトルと呼んでいる。これは、 E_{out} を固定し E_{in} をスキャンする、すなわち、Fig. 6(c)のマッピングにおいて、fluorescenceの斜めのラインに沿って測定することに相当する。通常のXASの場合、分解能は装置分解能よりむしろ内核正孔の寿命で決まっている。PFY-XASの特徴は、3d-2p遷移に対する部分イールドの測定になるため、例えば、希土類化合物ではL-levelのlife time broadeningを抑えることができ、非常に分解能の高い吸収スペクトルが得られる点³⁴⁾、そして、元素選択性にある。例えば、高温超伝導体 $YBa_2Cu_3O_7$ のYサイトにPrをドーブした $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ 系では、このPFY-XASの強い元素選択性が効いてくる。この系は、PrのYサイトへの置換により急激に超伝導転移温度が減少する。これをX線分光測定しようとしたとき、通常のX線吸収スペクトルでは、Pr L_3 吸収端のスペクトルを測定する場合、Ba L_1 端のスペクトルも被ってくるが、PFY-XASの場合はそれがなくなる²⁷⁾。

我々は、通常、RXESスペクトルとPFY-XASスペクトルの両方の測定を行い、価数変化を議論することが多い。この場合のRXESスペクトルは、吸収スペクトルにおいて、ある価数のピークに対応する入射エネルギー位置で、発光スペクトルひとつだけを測定する。RXESとPFY-XASの両方のスペクトルを使う理由は以下の理由による。例えば、Yb価数揺動系化合物では、Fig. 6で示した系と違い、Ybの価数がほとんど3価に近く2価成分が弱くなる系も多い。PFY-XASのスペクトルにおいて、2価成分のピークのエネルギーに入射エネルギーを固定してRXES発光スペクトルを測ると、2価成分が強調されたスペクトルを観測することができる。X線吸収分光でも類似の情報は得られるが、通常の方法では、X線が試料を透過させるようにしないとイケないため、試料によっては、難しい場合もある。発光分光には、そのような制約はない。また、高圧下で発光分光をする意義で述べたような他の利点も大きい。Fig. 5に示したように、この共鳴発光分光では、L吸収端を利用する場合、主として2p-5d励起したあと出てくる、双極子放射である強いホワイトピーク(3d-2p)を観測して価数状態を議論する。3d遷移金属化合物では、K吸収端が利用され、1s-4p励起のあと出てくる2p-1sや3p-1sの遷移が利用される²⁾。基本的に禁制線であるため弱くなるが、吸収端よりも低入射エネルギー側に現れることもある3d-1s遷移の4重極子放射も利用される。いわゆるpre-edgeピークと呼ばれているピークであるが、3d電子が直接関与した遷移であるため、より直接valenceの情報を得られるという大きな利点がある³⁵⁾。

4. 高圧実験の結果の例：希土類価数揺動系化合物

4.1 Yb系とCe系

Yb^{3+} の4fにはホールがあり4f¹³であり、一方、 Ce^{3+} は4f¹電子をもち、ホールと電子の対称性から両者は近藤効果や重い電子状態、超伝導性に対照的な振る舞いや似た振る舞いが期待される。しかし、一般に、Yb系では、超伝導性を示す物質は非常に少なく、しかも、超伝導性があったとしてもその転移温度はCe系と比べ低いことが多い。この理由は、何故かはまだ正確には理解されておらず、我々の研究テーマのひとつともなっている。また、両者の顕著な違いは圧力依存性に現れやすいとされている。重い電子系の超伝導は、最初 $CeCu_2Si_2$ で約30年以上前に発見され³⁶⁾、その後約10年間は、ウラン系化合物が超伝導体として見つかった。高圧技術の普及により、高圧下での重い電子系の超伝導体が、特に最近多く発見され、希土類やアクチノイド系化合物を中心に、現在、総数は30以上に及んでいる³⁷⁾。

f電子と伝導電子との相互作用はその大きさ J_{cf} を通して、ふたつの相反する効果を生む。ひとつは、局在したf電子のスピント相互作用による磁気秩序の安定化が起きるRKKY相互作用で、局在電子スピンと伝導電子との相互作用を J_{cf} とすると、特性温度は、伝導電子のバンド幅を D として、 $T_{RKKY} \propto J_{cf}^2 N(\epsilon_F) \propto J_{cf}^2 / D$ となる。 $N(\epsilon_F)$ は、伝導電子のフェルミレベル ϵ_F における状態密度である。他方は、f電子と伝導電子間の相互作用が強くなりf電子の磁気モーメントが消えていく近藤効果で、特性温度は、 $T_K \propto D \exp\{-1/(J_{cf}N(\epsilon_F))\}$ と表される。両者が拮抗する量子臨界点の絶対零度付近では、量子力学的なゆらぎが効いてきて、抵抗の温度依存性、比熱の温度依存性等に異常を示し、非フェルミ液体的となる。これを概念的に示したのが、最初に示したFig. 1である。この量子臨界点近傍の振る舞いを理解することは、物性物理の中心課題のひとつとなっている。連続的にこの変化を起こすことのできる圧力は、特に、この特性が多く見られる重い電子系で威力を発揮してきている。 J_{cf} は、近似的には次式で表される。

$$J_{cf} = \frac{\langle |V|^2 \rangle}{|\epsilon_F - E_f|} \quad (1)$$

ここで、 $\langle |V|^2 \rangle$ は、混成に波数依存性がないとしたときの局在4f電子と伝導電子の軌道混成の平均の強さ、 E_f は、4f電子エネルギー準位である。一般に、圧力をかけていくと、局在スピンと伝導電子との間の距離は縮まり、 $\langle |V|^2 \rangle$ は大きくなる。Ce系では、圧力を加えると、4f電子はフェルミ準位に近づき相対的に E_f が上がる。そうして、 E_f が ϵ_F に近づいて分母が小さくなり、 J_{cf} が増える。結果として、圧力印加によりCe系は混成が増えて近

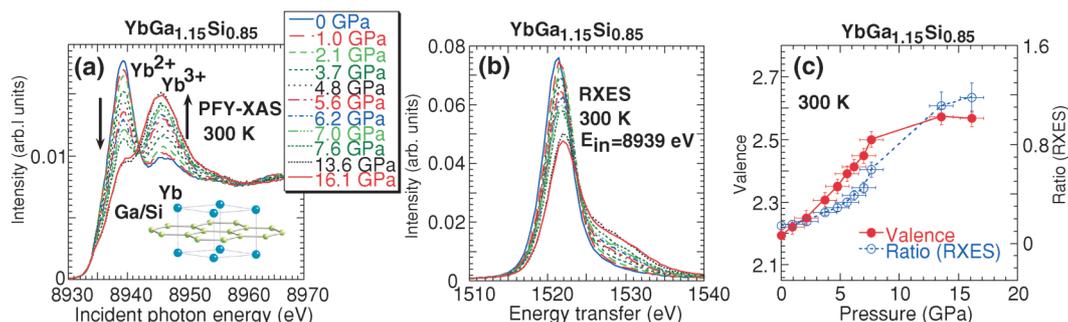


Fig. 7 Pressure dependence of (a) the PFY-XAS spectra, (b) RXES spectra at the incident photon energy of $E_{in} = 8939$ eV, and (c) valence for $\text{YbGa}_{1.15}\text{Si}_{0.85}$ with the intensity ratio of Yb^{3+} to Yb^{2+} in the RXES spectra at $E_{in} = 8939$ eV. (Ref. 3)

近藤温度が上昇する。相対的にRKKY相互作用が弱くなると磁気秩序温度が下がる。そして量子臨界点に達して非フェルミ液体の特性を示す。さらなる加圧により、フェルミ液体的となってf電子がバンドを形成して遍歴する重い電子状態となる。さらに混成が強まると、価数揺動が顕著となってくる。Yb系では、この傾向は反対となる。Yb系化合物では、一般に、加圧により Yb^{2+} から Yb^{3+} の状態に近づいて磁性を帯びる傾向がある³⁸⁾。圧力変化にともなう近藤温度の変化は、 $\Delta T_K/T_K = \Omega_e \Delta V/V_0$ の関係で結ばれる electric Grüneisen パラメーター (Ω_e) で特徴づけられる。Grüneisen パラメーターは、自由電子ガスモデルでは2/3であるが、重い電子系であるYb系では、-数10から-100程度の負の値を、Ce系は正の大きな値をとることが多い。Yb系化合物でのGrüneisenパラメーターが負の値を示すということは、 $\partial T_K/\partial p \leq 0$ であること、すなわち、圧力をかけると、近藤温度が下がり、Ce系はその逆のことが起きることを示している。また、この近藤効果とRKKY相互作用が拮抗する量子臨界点近傍では、量子臨界揺らぎによる超伝導を発現したりすることもあって興味深い。

圧力により価数が大きく変化するYb系の例として、最初に、Fig. 7に、 $\text{YbGa}_{1.15}\text{Si}_{0.85}$ に対する測定結果を示す³⁾。この物質は2008年に物材機構の今井基晴氏らにより発見されたYb系超伝導体である。超伝導転移温度は $T_c \approx 2.4$ Kであり、比較的フラットなGaSi層の間にYbが挟まっている層状化合物である^{39,40)}。BCSタイプの超伝導体だと考えられている。Fig. 7(a)のPFY-XASに見られるように、圧力をかけていくと、最初 Yb^{2+} の状態に近かったものが劇的に変化して Yb^{3+} が増えてきている。 Yb^{2+} のピーク付近の8939 eVの入射エネルギーで発光スペクトル(RXESスペクトル, Fig. 7(b))をとると、2価の成分に弱く3価成分が加わったスペクトルの圧力変化を見ることが出来る。Fig. 7(a)を解析して、価数に直して圧力依存性を見たのがFig. 7(c)の左の縦軸で、圧力とともに、単調に価数が増加している様子がわかる。Fig. 7(c)の右の縦軸は、Fig. 7(b)のRXESスペクトルにおける2価

と3価の比をとったもので、価数に対応した変化をしているのがわかる。このように、電子状態の圧力変化は、PFY-XASで見たり、RXESスペクトルにおける強度比を見たりしてその変化が議論される。この系は、 Yb^{2+} が基底状態だと思われ、加圧により磁気的な成分の Yb^{3+} が増えることにより、超伝導が壊れていくことが予想される。実際、高圧下による抵抗測定で最近これが確かめられている⁴¹⁾。

ところで、興味深いことに、SiのサイトをGeで置き換えた $\text{YbGa}_{2-x}\text{Ge}_x$ は、超伝導を示さない。X線発光分光による測定では、価数に大きな違いは見られなかった。常圧で光電子分光を行ったところ、 $\text{YbGa}_{2-x}\text{Ge}_x$ は Yb^{2+} の結合エネルギーが $\text{YbGa}_{1.15}\text{Si}_{0.85}$ よりわずかに大きく、フェルミ端でのDOSが相対的に小さくなっていて超伝導がでにくくなっていることを示唆する結果が得られた³⁾。しかし、基本的に両者の電子構造は似ている。 $\text{YbGa}_{2-x}\text{Ge}_x$ は、GaGeの層が2次元的な平面構造からずれて少してこぼしてきており、この結晶構造の違いが電子構造の違いも生み出し、超伝導が抑制されることにつながっているのではないかと考えている。我々は、このように、高圧物性を議論するときも、常圧での他の測定も行いながら、物性に関して総合的な議論を行うようにしている。

QCP付近で価数変化する例として、 YbNi_2Ge_2 と YbPd_2Si_2 における価数の圧力依存性の結果をFig. 8に示す⁴²⁾。中央の図は、 YbNi_2Ge_2 における抵抗(ρ)の温度変化において、抵抗が最大値をとる温度 T_m 、及び、A係数($\rho = \rho_0 + AT^2$)の圧力変化を示している⁴³⁾。低圧側ではフェルミ液体であったものが、加圧によりこれが壊れ、この転移点で価数が大きく変化しているのがわかる。この転移点が量子臨界点(QCP)となる。ここに示してある同じYb-122系化合物の YbPd_2Si_2 におけるYbの価数も同様に緩やかな圧力変化をしている⁴⁴⁾。これらの系は、もともと非常に3価に近い系であるが、圧力をかけることによりさらに3価に近づいてきている。このとても小さな価数の変化が、大きな物性の違いとなって現れていて興味深い。Yb系化合物の価数は、このように圧力によ

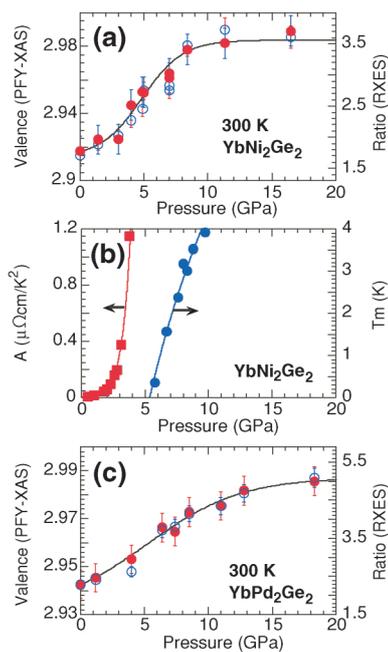


Fig. 8 (a) and (c): Pressure dependence of the Yb valence (closed circles). Open circles correspond to the intensity ratio of Yb^{2+} to Yb^{3+} derived from the RXES spectra at $E_m = 8934$ eV. In (b) the A-coefficient and T_m are shown for YbNi_2Ge_2 as a function of pressure, where T_m is maximum temperature of the temperature dependence of the resistivity. (Ref. 42)

て緩やかな変化を示すことが多い。ところで、QCPのタイプは、理論的には、従来の spin density wave (SDW) QCP と antiferromagnetic (AFM) QCP とに大別される^{45,46}。また、局所的に Kondo breakdown (近藤効果の消失) を起こす 2次元の local QCP⁴⁷や、価数揺動が寄与している valence QCP⁴⁸のアイディアも出されている。local QCP では、近藤温度の変化、すなわち、価数変化が QCP を境に急に起こる⁴⁹。 YbNi_2Ge_2 の抵抗の温度変化を見たとき、SDW 的な異常は見られないことから、SDW タイプの QCP ではないと思われる。上に述べた他の QCP でもすべての特性をうまく説明できないことから、我々の結果は、別の QCP のシナリオを考えねばならないことを示唆している。同様のことは、 $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$ でも観測されている²⁸。QCPの詳細はここでは詳しくは説明するスペースがないので、参考文献を見ていただきたい。

次に、Ce 系化合物の例を見てみよう。2008年に発見された鉄系超伝導体のなかで、 CeFeAsO_{1-y} は、圧力をかけていくと、**Fig. 9(a)**に示すように急激に超伝導転移温度が減少することが産総研のグループにより見いだされた⁵⁰。これは Ce だけに特有な現象で、他の希土類の場合は、 T_C の圧力依存性は、もっと緩やかな変化しか示さない。当初、Ce 化合物でよく見られる $\gamma \rightarrow \alpha$ の 1 次的な価数転移が、この急激な変化の原因ではないかと考えられた。我々は、これを確かめるために、実際に価数の圧力依存性を測定してみた。しかし、**Fig. 9(b)**に示すように明確

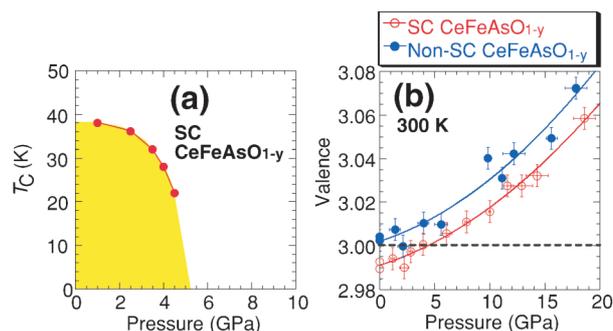


Fig. 9 (a) Pressure dependence of the superconductor transition temperature (T_C ; closed circles) for superconducting (SC) CeFeAsO_{1-y} . (b) Pressure dependence of the valence for SC CeFeAsO_{1-y} and non-SC CeFeAsO_{1-y} . The dashed line corresponds to the valence of 3.0. (Ref. 51)

な転移点はなく、比較的単調に価数が圧力とともに増加した⁵¹。この物質は、わずかな酸素欠損の違いにより超伝導になったりならなかったりするが、**Fig. 9(b)**で見られるように、非超伝導体の価数も同様の圧力依存性を示した。ただし、非超伝導体の方がどの圧力でも常に価数の値はわずかに高かった。X線回折と EXAFS の測定結果から、非超伝導体の方は、常圧の時から、すでに、最適な結晶構造から超伝導体よりも大きめにずれてきていることがわかった。鉄系超伝導体は、理想的な結晶構造からずれてくると、 T_C が下がる傾向があることがわかってきている。これらの結果から、圧力をかけたとき、この理想的な結晶構造からのずれと、価数揺動の両方が、相乗して超伝導性を損なうために、 T_C が急に下がっているのではないかと我々は推察している。

Ce 系で QCP 付近で超伝導が見られる CeIrSi_3 に対する、価数の圧力依存性の測定結果を **Fig. 10** に示す³²。これは、電子比熱係数が $\gamma \sim 120$ mJ/mol K² と重い電子系を形成していて、圧力誘起の超伝導が **Fig. 10(a)** で示すように、2.25 GPa の QCP 付近で起きる系である。しかも、結晶の反転対称性のないサイトがあるため、 d 波と p 波の超伝導が混成している系と考えられている⁵²。反強磁性がなくなったところで超伝導が起きており、この付近が量子臨界点と考えられる。価数の圧力依存性の測定結果は、超伝導が起きる付近までは、あまり変化がなく、 T_C が下がり始める付近から、価数が増えてくる。Ce の価数が増えるということは、Ce から他のバンドへ電子が供給されているということになる。この系は、Ce $4f^0$ 成分が増えたことによる電子のオーバードープが高圧領域において超伝導性を損なっているのではないかと考えている。いまのところ、 CeIrSi_3 は、2次元の AFM QCP、または、valence QCP の可能性を示しているが、上に述べた Yb 系と同様に他の新しい QCP を考えないといけない可能性もあり、まだ、はっきりとした結論は出ていない。

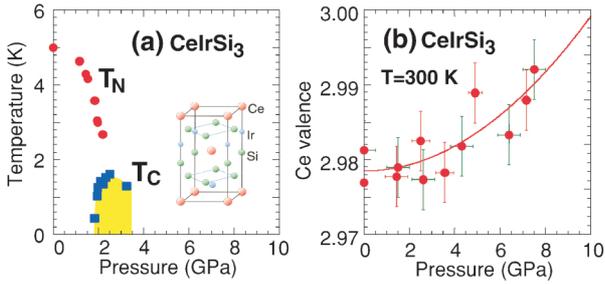


Fig. 10 (a) Néel (closed circle, T_N) and superconducting transition (closed squares, T_C) temperatures as a function of the pressure for CeIrSi_3 . (b) Pressure dependence of the estimated valences. (Ref. 32))

4.2 Sm系とTm系

Ce系の Ce^{4+} (f^0), Yb系の Yb^{2+} ($4f^{14}$)の場合は, 4f電子がそれぞれないか閉殻の状態であり, もし価数状態がこれらを含んでそれぞれふたつある場合は, 片方は非磁性になることを意味している。一方で, その間の原子番号をもつ希土類を含む化合物のなかで, 価数揺動を示すTm系は, 価数揺動状態の両方ともに, 4f電子成分が残っており, 少し, 状況は複雑になる。Fig. 11に, TmTeの測定例を示す⁵³⁾。Fig. 11で上の図は, Tm価数の圧力依存性を示しており, 下の図は, X線回折から測定された体積変化の圧力依存性である。体積変化に応じた価数の遷移があり, 3つの領域に分かれているのがわかる。ここでおもしろいのは, metallicな領域IIにおける価数のプラトーで, IIの領域全体で体積は単調に減少しているにもかかわらず, 価数は変化している部分とプラトーの部分に分かれている。このプラトー部分では, 多チャンネル近藤効果が生じているのではないかと考えられている。Tmイオンは, 全軌道角運動量が $J=6$ (Tm^{2+} , $4f^{13}$)と $J=7/2$ (Tm^{3+} , $4f^{12}$)のふたつのmagnetic stateがあり, これが効いているのではないと思われる。上に述べたように, Ce系とYb系の場合は, 価数揺動状態のうち片方は非磁性になっているため, このような多チャンネル近藤効果は期待できず, このTm系と比べて対照的である。今後, このような多チャンネル近藤効果を示す系がもっと見つかり, 理論と比較しながら詳細を調べていくともっとおもしろいだろう。

SmX ($X=\text{S, Se, Te}$)系は, 圧力をかけると, 黒っぽい色のblack phase (Sm^{2+} , divalent, f^6)から金色のgolden phase (SmS, SmSe),あるいは, 赤っぽいreddish phase (Sm^{3+} , trivalent, f^5) (SmTe)に相転移する物質として良く知られており, 目でも確認できておもしろい。Fig. 12の上にSmTeとSmSeの場合のこの移り変わりを示した顕微鏡写真を示す。相転移に伴い, $4f^6$ bandが sd bandに重なり, Fermi端も移動して金属的になると考えられている。Fig. 12の下の図は, SmS, SmSe, SmTeの三つの物質に対して価数の圧力依存性を測定した結果である⁵⁴⁾。こ

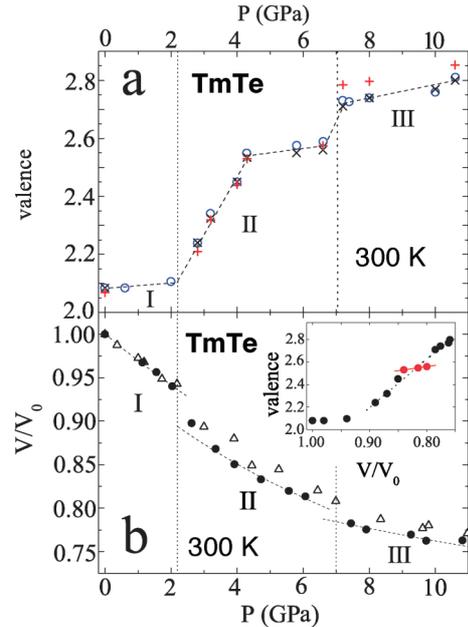


Fig. 11 Change in (a) the valence and (b) the relative volume as a function of pressure for TmTe. The insert in (b) shows the change in the valence as a function of the normalized volume. (Ref. 53))

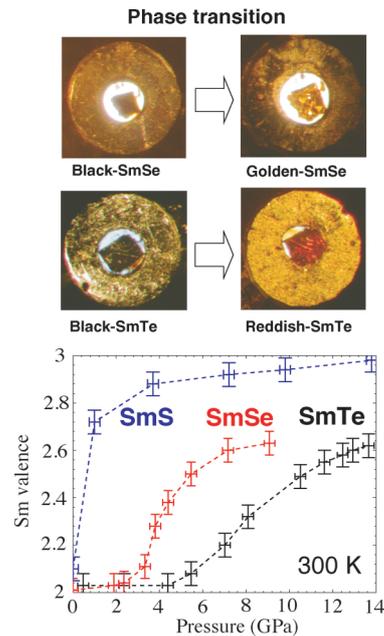


Fig. 12 Upper photos: Photomicrographs for SmSe and SmTe before and after their phase transition. Lower panel: Change in the valence as a function of pressure for SmS, SmTe, and SmSe. (Ref. 54))

れらを比べると, すべて2価付近から3価付近への価数転移を起こしているが, 転移点がシフトし, しかも, 変化が緩やかになっていくのが見える。これは, 格子間隔がこの順番に小さくなっていることに対応している。Fig. 12の結果からわかるように, 上に述べたTmTeとは異なり,

多チャンネル近藤効果は見られなかった。

5. まとめと今後の展望

この解説では、高圧下での発光分光測定を行う意義と方法に関して述べ、4f電子化合物の価数揺動系にポイントを絞っていくつかの最近の測定例を示した。圧力により、電子状態のわずかな変化が大きな物性の違いを生む場合もあるし、電子状態が劇的に変化する場合もある。いずれにせよ、このような電子状態の情報が、物性を議論する上で鍵となっている。我々の測定は、ここで示したような微妙な価数の変化まで追うことが可能となっている。光電子分光が適用できない高圧の世界では、このような吸収、発光分光の手法が有力な研究手段となる。また、逆に、放射光を最もうまく利用した研究分野とも言える。ただし、ひとつの実験手段で物性の大部分が議論できるわけではない。我々は、可能な限り、他の測定、磁化率、抵抗、比熱などの基本的な特性の測定に加え、X線回折、EXAFS、常圧での光電子測定などと組み合わせて、総合的な議論を行うようにしている。さらに、Fig. 4に示したように、共鳴非弾性X線散乱だけでも、何を観るかに応じていろいろな測定手法があり、手法とその応用ともに、発展し続けている。これらの方法を組み合わせることにより、より深く物性発現の起源が理解できるようになると思われる。

ここで示した価数の圧力変化をX線発光分光測定した実験の例は、すべて室温で行われている。しかし、温度が0 K付近の量子的な揺らぎを議論している量子臨界点近傍の物理を調べるには、やはり、極低温での高圧実験ができれば望ましい。このため、現在、低温高圧実験の準備を進めている。また、我々がよく使う圧力範囲は、20–30 GPa程度までであるが、これを越えたところでもしろうい物性を発現させている物質もある。今後は、より高圧、かつ低温の方向に実験は向かうであろう。

現在、主なターゲットは、3d遷移金属や4f電子化合物が多い。この両者の中間的な物性を示すと言われているアクチノイド系への展開も、今後、視野の中に入っている。

謝辞

ここで示された実験結果はすべてSPring-8の台湾ビームラインBL12XUで測定されたものである。ビームライン関係者の平岡望、石井啓文、Ku-Ding Tsueiの各氏の協力に感謝したい。DACとそのBe-gasketにおいては、テキサス大学のJung-Fu Lin氏の協力を得ている。さらに、実験に使われたサンプルは、多くのサンプル製作者との共同研究によるものである。また、サンプル作製から実験・解析にいたるまで、参考文献にある論文の共著者として示した多くの共同研究者の協力なしには、これらの実験は遂行できなかった。ここにはあらためては記さないが、これらの方々に深く感謝する。また、この原稿に関してコ

メントをいただいた平岡望、辻井直人、小谷章雄の各氏に感謝したい。尚、ここで示した研究の一部は、科研費(Grant No. 22540343)、及び、理研播磨研所長・センター長ファンドの支援を得ている。ここに感謝したい。

参考文献

- 1) H. Yamaoka, M. Matsunami, R. Eguchi, Y. Ishida, N. Tsujii, Y. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi and S. Shin: Phys. Rev. B **78**, 045125 (2008).
- 2) H. Yamaoka, N. Tsujii, H. Ohashi, D. Nomoto, I. Jarrige, K. Takahiro, K. Ozaki, K. Kawatsura and Y. Takahashi: Phys. Rev. B **77**, 115201 (2008).
- 3) H. Yamaoka, I. Jarrige, N. Tsujii, M. Imai, J.-F. Lin, M. Matsunami, R. Eguchi, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Taguchi, Y. Senba, H. Ohashi, N. Hiraoka, H. Ishii and K.-D. Tsuei: Phys. Rev. B (2011), to be published.
- 4) J.-P. Rueff and A. Schukla: Rev. Mod. Phys. **82**, 847 (2010).
- 5) M. Matsunami, H. Okamura, A. Ochiai and T. Nanba: Phys. Rev. Lett. **103**, 237202 (2010).
- 6) A. Jayaraman: Rev. Sci. Instrum. **57**, 1013 (1986).
- 7) W. Utsumi, H. Kagi, K. Komatsu, H. Arima, T. Nagai, T. Okuchi, T. Kamiyama, Y. Uwatoko, K. Matsubayashi and T. Yagi: Nucl. Instrum. & Methods A **600**, 50 (2009).
- 8) J. D. Barnett, S. Block and G. J. Piermarini: Rev. Sci. Instrum. **44**, 1 (1973).
- 9) C.-S. Zha, H.-K. Mao and R. J. Hemley: Proc. Nat. Acad. Sci. **97**, 13494 (2000).
- 10) B. A. Weinstein: Rev. Sci. Instrum. **57**, 910 (1986).
- 11) I. F. Silvera and R. J. Wijngaarden: Rev. Sci. Instrum. **56**, 121 (1986).
- 12) Y.-Q. Cai, P. Chow, C.-C. Chen, H. Ishii, K.-L. Tsang, C.-C. Kao, K.-S. Liang, and C.-T. Chen: AIP Proc. **705**, 340 (2005).
- 13) C.-Y. Hung, Y.-Q. Cai, S.-C. Chung, Y.-F. Song and K.-L. Tsang: AIP Proc. **879**, 971 (2007).
- 14) W. Schülke: *Electron Dynamics by Inelastic X-Ray Scattering* (Oxford Science Publications, New York, 2007).
- 15) Y. Tanaka, T. Inami, S. W. Lovesey, K. S. Knight, F. Yakhou, D. Mannix, J. Kokubun, M. Kanazawa, K. Ishida, S. Nanao, T. Nakamura, H. Yamauchi, H. Onodera, K. Ohoyama and Y. Yamaguchi: Phys. Rev. B **69**, 02417 (2004).
- 16) T. Matsumura, T. Yonemura, K. Kunimori, M. Sera and F. Iga: Phys. Rev. Lett. **103**, 017203 (2009).
- 17) T. Inami, K. Ohwada, Y. H. Matysuda, Z.-W. Ouyang, H. Nojiri, T. Matsumura, D. Okuyama and Y. Murakami: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 033707 (2009).
- 18) 石井賢司: 放射光 **18**, 347 (2005).
- 19) 小谷章雄: 放射光 **18**, 223 (2005).
- 20) A. Kotani: Eur. Phys. J. B **47**, 3 (2005).
- 21) F. de Groot and A. Kotani: *Core Level Spectroscopy of Solids* (CRC, Boca Raton, FL Taylor & Francis, London, 2008).
- 22) T. Åberg and J. Tulkki: *Atomic Inner-Shell Physics*, edited by B. Crasemann (Plenum, New York, 1985), p. 149.
- 23) T. Åberg and B. Crasemann: *Resonant Anomalous X-ray Scattering*, edited by G. Matrelik, C. J. Sparks, and K. Fischer (Elsevier Science B. V., 1994), p. 431.
- 24) P. Strange, A. Svane, W. M. Temmerman, Z. Szotek and H. Winter: Nature **399**, 756 (1999).
- 25) H. Yamaoka, N. Tsujii, K. Yamamoto, H. Ohashi, A. M. Vlaicu, K. Kunitani, K. Uotani, D. Horiguchi, T. Tochio, Y. Ito and S. Shin: Phys. Rev. B **76**, 075130 (2007).

- 26) H. Yamaoka, N. Tsujii, K. Yamamoto, A. M. Vlaicu, H. Oohashi, H. Yoshikawa, T. Tochio, Y. Ito, A. Chainani and S. Shin: Phys. Rev. B **78**, 045127 (2008).
- 27) H. Yamaoka, H. Oohashi, I. Jarrige, T. Terashima, Y. Zou, H. Mizota, S. Sakakura, T. Tochio, Y. Ito, E. Ya Sherman and A. Kotani: Phys. Rev. B **77**, 045135 (2008).
- 28) H. Yamaoka, I. Jarrige, N. Tsujii, N. Hiraoka, H. Ishii and K.-D. Tsuei: Phys. Rev. B **80**, 035120 (2009).
- 29) H. Yamaoka, N. Tsujii, I. Jarrige, Y. Takahashi, J. Chaboy, H. Oohashi, K. Handa, J. Ide, T. Tochio, Y. Ito, T. Uruga and H. Yoshikawa: Phys. Rev. B **80**, 115110 (2009).
- 30) H. Yamaoka, H. Sugiyama, Y. Kubozono, A. Kotani, R. Nouchi, A. M. Vlaicu, H. Oohashi, T. Tochio, Y. Ito and H. Yoshikawa: Phys. Rev. B **80**, 205403 (2009).
- 31) H. Yamaoka, I. Jarige, R. Yamagata, K. Nishimura, N. Hiraoka, H. Ishii and K.-D. Tsuei: Phys. Rev. B **81**, 115137 (2010).
- 32) H. Yamaoka, I. Jarrige, N. Tsujii, J.-F. Lin, S. Tsutsui, F. Honda, R. Settai, Y. Ōnuki, N. Hiraoka, Hirofumi Ishii and Ku-Ding Tsuei: (unpublished).
- 33) H. Yamaoka, A. Kotani, Y. Kubozono, A. M. Mihai, H. Oohashi, T. Tochio, Y. Ito and H. Yoshikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 014702 (2011).
- 34) K. Hämäläinen, D. P. Siddons, J. B. Hastings and L. E. Berman: Phys. Rev. Lett. **67**, 2850 (1991).
- 35) I. Jarrige, Y.-Q. Cai, H. Ishii, N. Hiraoka and A. Bleuzen: Appl. Phys. Lett. **93**, 054101 (2008).
- 36) F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz and H. Schäfer: Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979).
- 37) 撰待力生：高圧力の科学と技術 **20**, 124 (2010).
- 38) E. R. Ylvisaker, J. Kunes, A. K. McMahan and W. E. Pickett: Phys. Rev. Lett. **102**, 246401 (2009).
- 39) M. Imai, A. Sato, T. Aoyagi, T. Kimura, Y. Matsushita and N. Tsujii: J. Am. Chem. Soc. **130**, 2886 (2008).
- 40) N. Tsujii, M. Imai, H. Yamaoka, H. Ohashi, I. Jarrige, D. Nomoto, T. Tochio, K. Handa, J. Ide, H. Atsuta, Y. Ito, H. Yoshikawa, T. Aoyagi, T. Kimura and H. Kitazawa: Chem. Mater. **22**, 4690 (2010).
- 41) A. Ohmura, K. Fujimaki, M. Einaga, F. Ishikawa, A. Nakayama, Y. Yamada, M. Imai and N. Tsujii: J. Phys. Conf. Series **215**, 012035 (2010).
- 42) H. Yamaoka, I. Jarrige, N. Tsujii, J.-F. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii and K.-D. Tsuei: Phys. Rev. B **82**, 035111 (2010).
- 43) G. Knebel, D. Braithwaite, G. Lapertot, P. C. Canfield and J. Flouquet: J. Phys.: Condens. Matter **13**, 10935 (2001).
- 44) S. V. Ovsyannikov, V. V. Shchennikov, T. Fujikawa and Y. Uwatoko: J. Phys. Chem. Solids **69**, 2301 (2008).
- 45) G. R. Stewart: Rev. Mod. Phys. **73**, 797 (2001).
- 46) A. Schröder, G. Aeppli, R. Coldea, M. Adams, O. Stockert, H. v. Löhneysen, E. Bucher, R. Ramazashvili and P. Coleman: Nature **407**, 351 (2000).
- 47) P. Gegenwart, Q. Si and F. Steglich: Nature Phys. **4**, 186 (2008).
- 48) S. Watanabe and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 033707 (2010).
- 49) M. Klein, A. Nuber, F. Reinert, J. Kroha, O. Stockert and H. v. Löhneysen: Phys. Rev. Lett. **101**, 266404 (2008).
- 50) N. Takeshita, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito and T. Ito: J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 075003 (2008).
- 51) H. Yamaoka, I. Jarrige, A. Ikeda-Ohno, S. Tsutsui, J.-F. Lin, N. Takeshita, K. Miyazawa, A. Iyo, H. Kito, H. Eisaki, N. Hiraoka, H. Ishii and K.-D. Tsuei: Phys. Rev. B **82**, 125123 (2010).
- 52) R. Settai, T. Takeuchi and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 051003 (2007).
- 53) I. Jarrige, J.-P. Rueff, S.R. Shieh, M. Taguchi, Y. Ohishi, T. Matsumura, C.-P. Wang, H. Ishii, N. Hiraoka, and Y.-Q. Cai: Phys. Rev. Lett. **101**, 127401 (2008).
- 54) I. Jarrige *et al.*: (unpublished).

● 著者紹介 ●

**山岡人志**

理化学研究所播磨研究所・専任研究員
E-mail: yamaoka@spring8.or.jp
専門：X線分光，物性物理，原子分子物理

【略歴】

1987年名古屋大学大学院理学研究科博士課程修了。理学博士。理化学研究所基礎科学特別研究員，研究員，先任研究員を経て，現在，専任研究員。1993-94年 ESRF 客員研究員。2010年4月から同志社大学連携大学院客員教授(兼任)。2007年より現職。

**Ignace JARRIGE**

日本原子力研究機構・研究員
E-mail: jarrige@spring8.or.jp
専門：物性物理，X線分光

【略歴】

2003年パリ第6大学(ピエールマリーキュリー大学)大学院理学研究科博士課程修了。Ph.D. 台湾放射光(NSRRC) SPring-8台湾ビームライン博士研究員を経て，現在，日本原子力機構関西光研究所研究員。2007年より現職。Jarrige(ジャリッジ)が姓で Ignace(イニヤス)が名前。

Pressure dependence of the electronic structure of 4*f* electron materials as disclosed by resonant x-ray emission spectroscopy

Hitoshi YAMAOKA Harima Institute, The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

Ignace JARRIGE Japan Atomic Energy Agency, SPring-8, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

Abstract Pressure can induce dramatic changes in the physical properties of materials. Resonant x-ray emission spectroscopy (RXES) is a powerful method to probe the electronic structure of materials subjected to high pressure, where photoelectron spectroscopy is not applicable. We review our recent high-pressure RXES results on fluctuating-valence 4*f* electron systems.
