特集 —— 高圧力と分光測定技術 ——

高圧力下での X 線吸収分光法による
電子状態・磁気状態の研究Study of Electronic and Magnetic States Probed by X-Ray Absorption Spectroscopy
under High Pressure

河村 直己

Naomi KAWAMURA

X-ray absorption spectroscopy including X-ray magnetic circular dichroism is a useful tool to obtain information of the electronic states and local structure for target elements. Pressure is one of the important thermodynamic parameters so as to observe physical interests of magnetic materials such as metal-insulator transition, magneto-volume effects, and quantum criticality phenomena. In addition, the X-ray absorption spectroscopy under extremely high pressure above 100 GPa is an effective method because the sample volume is too small to perform macroscopic measurements. In this paper, the recent technical methods for X-ray absorption spectroscopy under high pressure are presented, and recent topics for high-pressure research are reviewed.

[X-ray absorption spectroscopy, X-ray magnetic circular dichroism, resonant X-ray emission spectroscopy, partial fluorescence yield, DAC, nano-polycrystalline diamond anvil]

1. はじめに

X 線吸収分光 (XAS) 法は、元素固有のエネルギー (= 吸収端) 近傍で内殻電子にエネルギーを与え、その電子を選択則によって非占有電子軌道へ遷移させることで、吸収原子の電子状態や局所構造に関する情報を得る手法である。詳細は XAS 法の専門書を参照して頂きたいが、そのスペクトルを解析することによって、配位子との結合に関与する吸収原子の結合状態や配位数 (= 局所構造)、価数に関する情報が得られる[1,2]。また、放射光の特長の一つである偏光特性を活かすことで、円偏光を利用した磁性研究も可能である。左右円偏光による XAS の差で定義される X 線磁気円二色性 (XMCD) は、その強度が物質の磁化の X 線方向への射影成分に比例するため、元素選択的な磁化測定を可能としている[3-5]。但し、XMCD は基本的に強磁性状態もしくはフェリ磁性状態のように磁気モーメントの総和が X 線の進行方向に対してゼロでない場合

のみ観測可能となる。したがって、磁気モーメントが反平行で打ち消し合う反強磁性状態では XMCD 信号は観測されないことに注意しておく必要がある。

圧力は物質系に力学的エネルギーを与え、その量は磁場や温度よりも遥かに大きいため、物質は格子の圧縮・変形を受け、その効果により電子系のエネルギー状態が変化する。磁性原子の電子スピン間に働く交換相互作用は、分子場や軌道混成の強さと関連して局所構造の変化に敏感であるから、金属-絶縁体転移、スピン転移、磁気体積効果および量子臨界現象などの興味深い物理現象を観測する上で、圧力は重要な熱力学的パラメータとなる。XAS 法では局所構造と磁性を同条件で計測可能であるため、上記に挙げた構造と磁性との相関を調べる上で有用な手法といえる。特に、10 GPa を超える圧力領域では、高圧力発生装置に比べて試料サイズが小さく磁化測定などのマクロな磁氣的測定が困難になるため、XAS 法の果たす役割は大きい。

本稿では、高圧力下での XAS 法による電子状

〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1 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
Research & Utilization Division, Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI/SPring-8), 1-1-1 Kouto, Sayo,
Hyogo 679-5198
Electronic address: naochan@spring8.or.jp

態・磁気状態の研究について、SPring-8 BL39XU で得られた成果を中心に紹介する。2 章では高圧力下での XAS の測定技術について、最近の技術的進展を中心に概説する。3 章では研究成果の具体的な例を通して、XAS および XMCD でわかることを解説する。

2. 高圧力下での X 線吸収分光測定技術

XAS 測定に関する技術は、利用する X 線のエネルギー（波長）によって異なる。ここでは、XAS 法による研究対象としてよく用いられる 3d 遷移金属 *K*-吸収端や希土類元素の *L*-吸収端を含む 5~10 keV のエネルギー領域での測定技術について述べる[6,7]。

XAS 測定では、圧力の発生には主としてダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) が用いられる。この理由として、(1)ダイヤモンドは 5~10 keV の X 線に対して透過率が比較的高く、アンビル兼窓材として使えること、(2)100 GPa 以上の高圧力発生が可能なこと、(3)圧力発生装置の小型化が可能で、冷凍機に容易に搭載できるなど、使い勝手がよいこと、(4)ダイヤモンドは可視光に対しても透明であるため、XAS 計測時の圧力決定に、ルビーの $R_{1,2}$ 蛍光線の波長シフトが利用可能であること、が挙げられる。

XAS 測定は、試料の X 線吸収量の増減を計測する、いわゆる透過法で行われる。その際、試料の厚みに注意する必要がある。測定対象となる吸収端の元素の濃度にも依存するが、一般的な無機材料であれば、5~20 μm の厚さの試料が透過法には適している。吸収端前後の吸収量の飛び (=edge-jump) が 1 程度となるのが目安である[1]。しかし、希土類元素の $L_{3,2}$ -吸収端のように white-line と呼ばれる吸収係数の鋭い増大が見られる場合には注意が必要である。この場合には edge-jump を 0.2~0.4 程度にとどめるのがよい。なお、XAS の edge-jump は試料の密度、元素組成、および構成元素の線吸収係数がわかれば計算できる。計算のための Web ページも参考にされたい[8]。

XAS は、試料に照射する X 線のエネルギー（波長）を掃引しながら測定を行う。DAC を用いる場合、edge-jump が適切な試料であれば、X 線はアンビルに対して加圧する方向から入射する (Fig. 1)。アンビルに単結晶ダイヤモンド (SCD) を用いる

時、特定の X 線波長で回折条件を満たして強い Bragg 反射を生じる場合がある。これが透過 X 線強度の急激な減少を伴うため、その結果、スペクトルに偽の信号である大きな飛び (グリッチ) が現れ

Fig. 1. Cross-sectional view of a diamond-anvil-cell (DAC).

Fig. 2. X-ray absorption curves of single-crystal diamond (SCD) anvils (solid line) and nano-polycrystalline diamond (NPD) anvils (dashed line). Marks (+) denote glitches from the SCD anvils.

る。Fig. 2 に SCD アンビルを透過した X 線吸収率の一例を示す。6.0~7.1 keV の領域に、計 8 本の大小のグリッチが観測されているのがわかる。これを回避するためには、アンビルの角度を変えて Bragg 反射を逃がすようにすればよいが、アンビルが対になっていることで Bragg 反射の発生するエネルギー領域が分散するため、XAS による局所構造の決定手法（広域 X 線吸収微細構造、EXAFS）のような広いエネルギー領域での測定に対するグリッチの完全な除去は困難といえる。

スペクトルに観測されるグリッチを回避することを目的として、最近、ナノ多結晶焼結ダイヤモンド (NPD)・アンビルが用いられるようになってきた [9,10]。NPD を用いた場合、どのエネルギーにおいても常に回折線 (Debye-Scherrer リング) が生じているため、バックグラウンドは均一となり、SCD のようなグリッチは観測されない。Fig. 2 に NPD アンビルを透過した X 線吸収曲線を示す。SCD アンビルの場合と比較してグリッチが観測されていないのがわかる。実際に、NPD アンビルを利用した EXAFS 測定において、高精度のスペクトルの取得に成功している [11,12]。但し、NPD では特定のエネルギーで高次の粉末 X 線回折の条件を新たに満たすようになり、バックグラウンドとして 1% 程度のわずかな段差が観測される [10]。しかしながら、適切な厚みの試料による XAS 測定の範囲であれば、その影響は無視できる。

NPD はやや黄色味を帯びるものの、ルビー $R_{1,2}$ 蛍光線による圧力決定が可能である。また、NPD は劈開性がなく SCD よりも硬度が高いため、透過 X 線強度を増加させるためにアンビル全体を薄くしたり、部分的に穴加工を施した場合 [13] でも、アンビルを破損することなく圧力を発生できる利点がある。特に X 線のエネルギーが 7 keV 以下になると、ダイヤモンドに対する X 線の透過率が急激に低下するため [7]、透過 X 線強度を増やす目的のこれらの加工は、高圧力下での高精度な XAS 測定には、今後、必要不可欠なものとなるだろう。

対象元素の濃度が極端に低い、試料が厚く X 線が透過しない、など透過法による計測が困難な試料の場合、蛍光法という手法を用いる。その場合、高圧力下では X 線透過率の高い Be をガasket に使用し、試料からの蛍光 X 線をガasket 方向からモニターする (Fig. 1)。但し、蛍光法では自己吸収効果によってスペクトルの微細構造が潰されるこ

とに注意する必要がある [14-16]。自己吸収効果は X 線発光分光法でも同様に観測される。これについては、3.3 節で紹介する。

圧力領域にも依存するが、DAC 内にセットされる試料の寸法は 20~100 μm 角程度であるので、試料から漏れないように X 線を照射するためには、集光光学系が必要となる。XAS 法では、X 線エネルギーを変化させるため、ゾーンプレートのようなエネルギー（波長）によって焦点距離が変化するような集光光学系は適さない。XAS 法の集光光学系には、一般的に縦方向・横方向を別々に集光する Kirkpatrick-Baez (KB) ミラーが用いられる [17,18]。KB ミラーには、(1) X 線エネルギーを変更しても、焦点位置が変わらない、(2) 光源からの必要としている X 線エネルギー以外の高いエネルギーを持つ X 線（高次光）の除去が可能、という利点がある。近年、第三世代~第四世代放射光施設が世界中で建設されており、光源サイズが小さいという特長によって容易にミクロンサイズの集光 X 線が形成できるようになっている [19-21]。このような X 線集光技術の進展により、100 GPa 以上の超高圧力下での X 線分光計測を目指した取り組みも行われている [22-25]。

3. X 線吸収分光法による電子状態・磁気状態の研究例

近年、XAS 法を利用することによって、圧力下での希土類元素の価数決定や磁気状態に関する研究が盛んに行われている。ここでは、最近行われた幾つかの研究成果について簡単に紹介する。

3.1 X 線吸収分光法による希土類元素の価数決定と磁気状態

吸収原子の価数が異なる場合、主として内殻正孔と価電子とのクーロン相互作用によって、XAS にエネルギーシフトが生じる。これを化学シフト (chemical shift) と呼んでいるが、例えば、 Fe^{3+} と Fe^{2+} の間では約 0.7 eV の吸収端エネルギーのシフトが観測されている [26]。3d 遷移金属の K-吸収端では、化学シフトは 0.5~2 eV/原子価であるが、希土類元素の $L_{3,2}$ -吸収端の場合、5~8 eV/原子価である [27]。このような化学シフトを利用した価数評価は 1965 年頃から行われていたが [28]、最近、量子臨界現象などの特異な物性と f 電子数の関係に

興味を持たれるようになり、XAS 法による高圧力下での希土類元素の価数評価が盛んに行われている[29–31]。

価数とイオン半径には密接な関係がある。通常、圧力によって原子間距離は小さくなるので、元素のイオン半径は小さい方が安定である。 Eu^{2+} を含む化合物では、高圧力下において Eu^{2+} よりもイオン半径が小さい Eu^{3+} に近づく。さらに興味深いのは、 Eu^{2+} は $4f^7$ の電子配置のため、全角運動量の量子数が $J=7/2$ となって希土類元素としては最大の磁気モーメント ($7\mu_B$) を持つのに対し、 Eu^{3+} は $4f^6$ で $J=0$ となるため、磁気モーメントを持たないことである。したがって、 Eu^{2+} を含む化合物では、Eu 間で強い磁氣的相互作用を有するが、高圧力下では価数変化により磁氣的相互作用を失うと考えられる。

ここでは、 EuFe_2As_2 の例を紹介する[32]。 EuFe_2As_2 は常圧力下で Eu^{2+} であり、Néel 温度 $T_N=19\text{ K}$ の反強磁性体である。圧力の印加によって、Eu の磁気モーメントは反強磁性秩序が保たれ T_N は変化しないが、2.5 GPa で Fe の磁気モーメントが抑制されて転移温度 25 K の超伝導が発現する。超伝導の発現する圧力領域は静水圧性に依存しており、高い静水圧性の下では $\Delta P \sim 0.2\text{ GPa}$ と狭い。さらに圧力の増加と共に T_N が上昇していくが、6 GPa を超えたあたりから交流磁化率に奇妙な振

舞いが観測されるようになり、8 GPa より高圧力領域では強磁性的振る舞いが観測されている。このような磁氣的振る舞いは、高圧力下での Eu の価数変化と密接な関係があると考えられる。

そこで、高圧力下での Eu の価数変化を調べるために EuFe_2As_2 単結晶薄片における Eu L_3 -吸収端 ($2p_{3/2} \rightarrow 5d$ 遷移) での XAS 測定を行った。Fig. 3a にその結果を示す。圧力の印加と共に、約 5 GPa 以上で Eu L_3 -吸収端でのスペクトルの形状が変化し始めるのがわかる。具体的には、6.9735 keV のピーク強度が減少し、6.9810 keV に新たなピークが出現する。低エネルギー側のピークが Eu^{2+} 、高エネルギー側のピークが Eu^{3+} に対応しており、約 7.5 eV の化学シフトは主として $2p$ 内殻正孔と $4f$ 電子とのクーロン相互作用に起因する。Fig. 3a の結果は、圧力の印加と共に Eu の平均価数が Eu^{2+} から Eu^{3+} へと変化していることを示す。 Eu^{2+} と Eu^{3+} の XAS の成分比から Eu の価数を定量評価した結果が Fig. 3b である。4.6 GPa から測定最大圧力 22.7 GPa まではほぼ直線的に Eu 価数が増加していることが明らかになった。

一方で、XMCD によって EuFe_2As_2 の高圧力下での強磁性的振る舞いも直接観測できる。常圧力下では反強磁性であるため、通常、XMCD 信号は観測されないが、 Eu^{2+} どちらの磁氣的結合力は弱いいため、 ab 面内では磁場 1 T、 c 軸方向では磁場 2 T

Fig. 3. (a) XAS spectra of the EuFe_2As_2 single crystal at the Eu L_3 -edge under high pressure at $T \sim 15\text{ K}$. (b) Averaged Eu valence of the EuFe_2As_2 as a function of pressure at $T \sim 15\text{ K}$.

で磁気モーメントは磁場方向に完全に揃う[33]。

Fig. 4a には, Eu L_3 -吸収端での XMCD スペクトルの圧力変化 ($T \sim 15$ K), Fig. 4b には, 入射エネルギー 6.9730 keV (XMCD ピーク) での XMCD 強度の磁場依存性の結果を 1.7 GPa と 12.7 GPa について示す。XMCD 強度は, 圧力の印加と共に減少しており, Eu の磁気モーメントが減少していると考えられる。しかしながら, XMCD 強度は, 1.7 GPa では磁場に対してヒステリシスを伴わずに直線的に増加しているのに対し, 12.7 GPa ではヒステリシスが観測されるようになっている。ヒステリシスは 9.0 GPa 以上で観測されており, この結果, EuFe_2As_2 が 9.0 GPa 以上で強磁性状態になっていることが明らかになった。

また, 高圧力下では, XMCD スペクトルの形状の変化も観測されている。Eu 価数が 3 価に近づくにつれ, 本来, 非磁性である Eu^{3+} に起因する XMCD ピークも観測されている (Fig. 4a)。XMCD スペクトルの解釈については, 未だ考慮すべき点が多く, 今後も議論が必要である。現時点では, 非磁性の Eu^{3+} による XMCD シグナルは, 単純な $4f^6$ 状態だけでなく, $4f^7\bar{c}$ ($\bar{c}$ は正孔) 状態との混成によって生じていると考えられている[34]。

このように, XAS および XMCD はそれぞれ高圧力下での対象元素の価数と磁気状態に関する知見が同条件下で得られる有用な手法といえる。

3.2 X線磁気円二色性分光法による磁気状態

XMCD の魅力として, 100 GPa を超える超高圧力下での磁性研究が可能なが挙げられる。磁化測定と比較すると, XMCD は基本的に測定対象が強磁性体に限定される上, その感度も低い。しかしながら, 超高圧力下でのミクロンサイズの試料に対して強磁性の振る舞いを直接観測することが磁化測定や中性子回折測定では不可能であることを考慮すると, 超高圧力下での XMCD の利用価値は極めて高い。ここでは, その研究例として Co の磁気相転移を紹介する。

室温で強磁性を示す元素の一つである Co は約 100 GPa で ϵ (hcp 構造) $\rightarrow \beta$ (fcc 構造) 構造相転移を示す[35]。この際, β (fcc)-Co は非磁性であることが予測されたが[36], 100 GPa を超えた磁性に関して実験による検証はなされていなかった。そこで, ペベル付ダイヤモンド・アンビル (キュレット径: $\phi 400 \mu\text{m}$, 先端径: $\phi 75 \mu\text{m}$, ペベル角: 8°) を用い, 170 GPa までの Co の磁性を XMCD によって調べた[23]。

まず Fig. 5a に Co K -吸収端 ($1s \rightarrow 4p$ 遷移) での XAS の圧力変化の様子を示す。スペクトルの形状は吸収原子の局所構造を強く反映するため, $\epsilon \rightarrow \beta$ 構造相転移に伴い, 肩構造 a やピーク b, c の強度の変化がスペクトルに観測される。スペクトルの形状が変化し始める 80 GPa から変化が終了する

Fig. 4. (a) XMCD spectra of EuFe_2As_2 single crystal at the Eu L_3 -edge under high pressure at $T \sim 15$ K. (b) Normalized XMCD intensity at 6.9730 keV (XMCD peak energy) as a function of the magnetic field at the pressures of 1.7 and 12.7 GPa for EuFe_2As_2 .

Fig. 5. (a) XAS spectra of the Co foil at the Co K-edge under high pressure at room temperature. XAS spectra for the ϵ -Co, ϵ -Co + β -Co, and β -Co phases are corresponding to solid lines, dashed lines, and solid circles, respectively. (b) XMCD spectra of the Co foil at the Co K-edge under high pressure at room temperature. XMCD spectra for ϵ -Co, ϵ -Co + β -Co, and β -Co phase are corresponding to solid lines, dashed lines, and solid circles, respectively. (c) XMCD intensity at 7.712 keV (XMCD peak energy) as a function of the magnetic field at 153 GPa.

130 GPa までが構造相転移の圧力範囲と考えられる。Fig. 5b には XMCD スペクトルの圧力変化の様子が示されているが、高圧力の印加と共にその強度が減少しているのがわかる。また、120 GPa 以上では XMCD シグナルが完全には消失せず、その強度は圧力変化に対して一定になっている。構造相転移に伴って β -Co が非磁性になるならば XMCD シグナルは消失すると予測されるが、測定 の最大圧力 170 GPa においても XMCD シグナルが観測された

ことは、小さいながらも β -Co は磁気モーメントを有することを意味する。また、XMCD 強度の磁場変化を 153 GPa で測定した結果、Fig. 5c に示されるようにヒステリシスを伴わず、磁場に比例するような常磁性的な振る舞いが観測された。 β -Co の基底状態が常磁性状態であるかを解明するには、さらなる高圧力・低温下での XMCD 測定が必要であり、その試みが進んでいる。

一方、フランス・グルノーブルの放射光施設

ESRF では 200 GPa までの XMCD 測定に成功しており[25]、近い将来、さらに高圧力領域へ拡張されるものと期待される。

3.3 共鳴 X 線発光分光を利用した高エネルギー分解能 XAS 測定

最近、共鳴 X 線発光分光 (RXES, 共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) とも呼ばれている) を用いた高エネルギー分解能 XAS による研究が盛んに行われている。通常の XAS のエネルギー分解能は、励起過程で生成される終状態での内殻正孔の寿命幅で決まる。3d 遷移金属 *K*-吸収端 (1s 内殻) で 0.9~1.6 eV, 希土類元素 *L*-吸収端 (2*p* 内殻) で 3.4~4.7 eV の寿命幅によるエネルギー分解能の低下が見込まれる[37]。一方, RXES は, XAS での励起状態を中間状態として, それに引き続いて起こる脱励起過程によって生じる X 線 (発光 X 線) を結晶分光によってエネルギー分解する手法である。RXES 法で得られるスペクトルに対して, 狭いエネルギー範囲で切り出した蛍光 X 線の強度をモニターしながら入射 X 線エネルギーを掃引して得られる XAS 計測法は, 部分蛍光収量 (PFY) 法と呼ばれており, Hämäläinen らによって最初に行われた[38]。この場合, 終状態で形成されている正孔は, 比較的浅い

内殻になり寿命も長く, 原理的に通常の XAS よりもエネルギー分解能の高いスペクトルの取得が期待される[39-41]。

Fig. 6a に例として常温・常圧で中間価数状態をとる YbNi₃Ga₉ の Yb *L*₃-吸収端での通常の XAS と PFY を比較した結果を示す。この図からも明らかに, PFY では通常の XAS よりもプロファイル構造が明瞭になっている。XAS でブロードな肩構造として観測されていた Yb²⁺ の成分 (B) や Yb³⁺ の成分 (C) がよりシャープなピークとして明瞭に観測されている。このように, PFY は高エネルギー分解能化によって微小な変化を捉えることができるために, 最近, 高圧力下で希土類元素の価数評価に用いられている[42-45]。

ここで PFY の自己吸収効果について述べたい。Fig. 6a は, PFY スペクトルの試料表面からの蛍光 X 線放出角による相違を示している。出射角が浅くなるにつれて, 自己吸収効果が抑制され (完全にはなくなるわけではないことに注意), white-line のような強い吸収構造 (C) は, その強度が増大することを示している[14-16]。自己吸収効果は, 試料の組成, 濃度, X 線入射角および放出角等に依存するため, 計算によってある程度は補正することは可能であるものの, PFY を用いた価数評価や試料間

Fig. 6. (a) PFY spectra at the emitted angle of 4, 15, and 45 degrees from the sample surface at Yb *L*₃-edge in YbNi₃Ga₉. Conventional XAS spectrum is also shown for the comparison. All spectra were measured at room temperature. (b) RXES spectra of Yb *L*_{α1} emission line for the incident X-ray energy of (A) 8.9380 keV and (B) 8.9435 keV. Open circles/squares and solid line represent the results for the angle emitted from the sample surface of 4 and 45 degrees, respectively. All spectra were measured at room temperature.

の比較などの定量的な評価の際には細心の注意を払う必要がある。

一方で、入射エネルギーを固定して、試料からの蛍光 X 線を分光する RXES 法の場合、スペクトル形状への自己吸収効果の影響はほとんどない。Fig. 6b には、Fig. 6a 中の A および B で示した X 線エネルギーを入射した場合のスペクトルを、異なる X 線放出角 (4° と 45°) で検出した場合の結果を示す。但し、放出角 4° では、試料表面に対して斜出射配置であり、絶対的な強度は 45° の場合と比較してかなり弱くなっているため、Fig. 6b においては適当な補正係数を掛け合わせて示している。スペクトルは入射エネルギーによって複雑な形状変化を示すが、X 線放出角によってその形状は変化していない。したがって、定量的な解析に対しては RXES 法を用いる方がよい。しかし、Fig. 6b において、X 線放出角 4° と 45° に対する補正係数が入射 X 線エネルギー A と B の両者で異なっていることからわかるように、RXES でも PFY と同様に絶対強度には自己吸収効果が存在するので、強度の規格化は正しく行う必要がある。

ここで、 YbNi_3Ga_9 に対する高圧力下での Yb 価数変化の様子を Yb $L\alpha_1$ 線に対する RXES で観測した結果を Fig. 7a に示す。 YbNi_3Ga_9 は、低温・低圧領域では、非フェルミ液体的振る舞いを示すが、

臨界圧力 $P_c \sim 9 \text{ GPa}$ を境に反強磁性秩序が現れる、いわゆる量子臨界現象が観測される。この量子臨界性と価数ゆらぎの関連性が高圧力下 XAS 法によって調べられている[46]。Yb 価数は常圧力下で温度の低下と共に $2.7 \rightarrow 2.6$ へと減少するのに対し、高圧力下では格子の収縮と共に Yb 価数は 3 価に近づく。Fig. 7a では、スペクトルで圧力変化の様子を理解することができる。ここでのポイントは、入射エネルギーを XAS における Yb^{2+} ピークエネルギー (8.9435 keV) に合わせることにある。この入射エネルギーが価数変化を RXES で調べる上で最も感度が高く、スペクトルにおいて Yb^{2+} と Yb^{3+} からの寄与を分離して観測することができる[45]。Fig. 7a において、圧力の印加と共に Yb^{2+} ピークが急激に減少し、 Yb^{3+} ピークがやや増加していることがわかる。

得られたスペクトルから Yb 価数を評価するためには、 Yb^{2+} 成分と Yb^{3+} 成分を分離し、 Yb^{3+} 成分の積分強度比率を求める必要がある。その結果を圧力に対してプロットしたものを Fig. 7b に示す。比較のために、XAS から求められた Yb 価数の圧力依存性[46]も併せて示している。この結果から、両者の傾向は概ね一致していることがわかる。但し、現状では RXES から Yb 価数の値を評価することはできない。Fig. 7a で示されたスペクトルは、XAS

Fig. 7. (a) RXES spectra of Yb $L\alpha_1$ emission line dependent on pressure for the incident X-ray energy of 8.9435 keV . All spectra were measured at low temperature ($2 \sim 15 \text{ K}$). (b) The ratio of integrated intensity of Yb^{3+} component to that of Yb^{2+} component dependent on pressure in the RXES spectrum of Yb $L\alpha_1$ emission line. Open circles represent the averaged Yb valence dependent on pressure determined by XAS method.

の Yb^{2+} 成分に対してはピークであるのに対し、 Yb^{3+} 成分に対しては立ち上がりの裾に相当しており、積分強度の比が Yb 価数成分比と一致しないためである。同じ試料に対して手法によって価数の評価が異なるのは、このような成分評価の曖昧さによるものと考えられる[47]。従って、RXES から価数を評価するためには、XAS や PFY を用いて検量線を導いておく必要がある[48]。

このように、PFY や RXES は電子状態の微小な変化を明瞭に捉えることができるため、高圧力下でのこれらの手法は、今後、精力的に利用されていくものと考えられる。実験面では、PFY と RXES は観測している現象が二次光学過程であり、その強度が微弱であることが欠点といえる。このため、高輝度光源の開発と共に、検出系の感度も向上させていくことが今後の課題であろう。一方で、得られたスペクトルの解釈や解析方法に関してはまだ多くの課題が残されている。最近では理論計算も著しく進展しているので[43,45,49,50]、RXES を用いた電子状態の研究を推進していくためには、今後、実験で得られた RXES スペクトルを理論計算によって再現することが必要不可欠となるであろう。

4. おわりに

本稿では、高圧力下での X 線吸収分光法について、最近の研究成果を示して概説した。ここでは紹介しなかったが、XAS や XMCD では元素の吸収端を用いるため、元素選択的、電子殻選択的な電子状態および磁気状態に関する情報が得られることも特長として挙げられよう。XAS に関しては、価数だけでなく配位環境や配位子との混成に関する情報も得られる。NPD アンビルを利用した高圧力下の EXAFS では、吸収原子周りの局所構造（原子位置）や熱振動に関する情報が得られるので、固体物性だけでなく地球科学においても重要な知見を与えるだろう。また、XMCD に関しては、磁性元素に起因した非磁性元素の磁気分極を利用した研究例[6,7,51]、スペクトルの起源を巧みに利用した研究例[52]なども、高圧力下での磁性研究を推進するのに役立つといえよう。

一方で、放射光は第三世代の高輝度・低エミッタンス光から第四世代のコヒーレント・短パルス・X 線レーザー光の時代が到来している。「高圧力」、

「強磁場（パルス磁場）」、「極低温・高温」の極限環境と「極限光（X 線）」が融合した「多重極限環境」下で新しい X 線分光法を確立し、常識を超えた物理現象の発見に繋がればと期待する。

謝 辞

ここで紹介された内容は、東京大学物性研究所の松林 和幸 氏、上床 美也 氏、大串 研也 氏、名古屋工業大学の大原 繁男 氏、日本女子大学の林久史 氏、高輝度光科学研究センターの水牧 仁一郎 氏、鈴木 基寛 氏、湯本 博勝 氏、大橋 治彦 氏、広島大学の石松 直樹 氏、圓山 裕 氏、愛媛大学の入船 徹男 氏、住友電工の角谷 均 氏、および九州工業大学の渡辺 真仁 氏との共同研究によるものです。ここに感謝いたします。また、これらの研究の一部は、科学研究費補助金（24540389）の助成を受けて実施され、SPRING-8 利用研究課題（2009B1959, 2009B1401, 2009B1487, 2009B2129, 2011B2094, 2011B2097, 2012A1843, 2012B0046, 2012B1976）の下で推進されたものです。

参考文献

- [1] 宇田川康夫 編：X 線吸収微細構造 XAFS の測定と解析（学会出版センター，東京，1993）。
- [2] 太田俊明 編：X 線吸収分光法—XAFS とその応用—（アイピーシー，東京，2002）。
- [3] G. Schütz, R. Frahm, R. Wienke, W. Wilhelm, W. Wagner, P. Kienle: Rev. Sci. Instrum., **60**, 1661 (1989)。
- [4] C.T. Chen, F. Sette, Y. Ma, S. Modesti: Phys. Rev. B, **42**, 7262 (1990)。
- [5] T. Koide, T. Shidara, M. Yuri, N. Kandaka, H. Fukutani: Appl. Phys. Lett., **58**, 2592 (1991)。
- [6] N. Kawamura, N. Ishimatsu, H. Maruyama: J. Synchrotron Rad., **16**, 730 (2009)。
- [7] 河村直己，石松直樹，圓山裕：放射光，**23**, 349 (2010)。
- [8] “X-ray transmission of a solid” in URL: http://henke.lbl.gov/optical_constants/
- [9] T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya: Nature, **421**, 599 (2003)。
- [10] N. Ishimatsu, K. Matsumoto, H. Maruyama, N. Kawamura, M. Mizumaki, H. Sumiya, T. Irifune: J. Synchrotron Rad., **19**, 768 (2012)。
- [11] K. Matsumoto, H. Maruyama, N. Ishimatsu, N. Kawamura, M. Mizumaki, T. Irifune, H. Sumiya: J. Phys. Soc. Jpn., **80**, 023709 (2011)。
- [12] M. Baldini, W. Yang, G. Aquilanti, L. Zhang,

- Y. Ding, S. Pascarelli, W.L. Mao: Phys. Rev. B, **84**, 014111 (2011).
- [13] A. Dadashev, M.P. Pasternak, G.Kh. Rozenberg, R.D. Taylor: Rev. Sci. Instrum., **72**, 2633 (2001).
- [14] A. Iida, T. Noma: Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 2899 (1993).
- [15] P. Pflazer, J.-P. Urbach, M. Klemm, S. Horn, Marten L. denBoer, Anatoly I. Frenkel, J.P. Kirkland: Phys. Rev. B, **60**, 9335 (1999).
- [16] J.M. Ablett, J.C. Woiclk, C.C. Kao: Advances in X-ray Anal., **48**, 266 (2005).
- [17] P. Kirkpatrick, A.V. Baez: J. Opt. Soc. Am., **38**, 766 (1948).
- [18] A. Franks: Proc. Phys. Soc. B, **68**, 1054 (1955).
- [19] H. Mimura, S. Matsuyama, H. Yumoto, H. Hara, K. Yamamura, Y. Sano, M. Shibahara, K. Endo, Y. Mori, Y. Nishino, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, K. Yamauchi: Jpn. J. Appl. Phys., **44**, L539 (2005).
- [20] O. Hignette, P. Cloetens, G. Rostaing, P. Bernard, C. Morawe: Rev. Sci. Instrum., **76**, 063709 (2005).
- [21] W. Liu, G.E. Ice, J.Z. Tischler, A. Khounsary, C. Liu, L. Assoufid, A.T. Macrander: Rev. Sci. Instrum., **76**, 113701 (2005).
- [22] V. Iota, J.-H. P. Klepeis, C.-S. Yoo, J. Lang, D. Haskel, G. Srajer: Appl. Phys. Lett., **90**, 042505 (2007).
- [23] N. Ishimatsu, N. Kawamura, H. Maruyama, M. Mizumaki, T. Matsuoaka, H. Yomoto, H. Ohashi, M. Suzuki: Phys. Rev. B, **83**, 180409(R) (2011).
- [24] R. Torchio, A. Monza, F. Baudelet, S. Pascarelli, O. Mathon, E. Pugh, D. Antonangeli: J. Paul Itié, Phys. Rev. B, **84**, 060403(R) (2011).
- [25] R. Torchio, Y.O. Kvashnin, S. Pascarelli, O. Mathon, C. Marini, L. Genovese, P. Bruno, G. Garbarino, A. Dewaele, F. Occelli, P. Loubeyre: Phys. Rev. Lett., **107**, 237202 (2011).
- [26] L.A. Grunes: Phys. Rev. B, **27**, 2111 (1983).
- [27] 山本孝, 行本晃: 分析化学, **62**, 555 (2013).
- [28] E.E. Vainsthein, S.M. Blokhin, Yu.B. Paderno: Sov. Phys. Solid State, **6**, 231 (1965).
- [29] S. Tsutsui, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, H. Maruyama, H. Sugawara, H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn., **82**, 023707 (2013).
- [30] T. Onimaru, S. Tsutsui, M. Mizumaki, N. Kawamura, N. Ishimatsu, M.A. Avila, S. Yamamoto, H. Yamane, K. Suekuni, K. Umeo, T. Kume, S. Nakano, T. Takabatake: J. Phys. Soc. Jpn., **83**, 013701 (2014).
- [31] G.D. Loula, R.D. dos Reis, D. Haskel, F. Garcia, N.M. Souza-Neto, F.C. Gandra: Phys. Rev. B, **85**, 245128 (2012).
- [32] K. Matsubayashi, K. Munakata, M. Isobe, N. Katayama, K. Ohgushi, Y. Ueda, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, M. Heddo, I. Umehara, Y. Uwatoko: Phys. Rev. B, **84**, 024502 (2011).
- [33] S. Jiang, Y. Luo, Z. Ren, Z. Zhu, C. Wang, X. Xu, Q. Tao, G. Cao, Z. Xu: New J. Phys., **11**, 025007 (2009).
- [34] M. Oko, K. Okada, I. Harada, K. Akabli, H.T. Diep: J. Phys. Soc. Jpn., **79**, 024713 (2010).
- [35] C.S. Yoo, H. Cynn, P. Söderlind, V. Iota: Phys. Rev. Lett., **84**, 4132 (2000).
- [36] J.E. Saal, S. Shang, Y. Wang, Z.-K. Liu: J. Phys. Condens. Matter, **22**, 096006 (2010).
- [37] M.O. Krause, J.H. Oliver: J. Chem. Phys. Ref. Data, **8**, 329 (1979).
- [38] K. Hämäläinen, D.P. Siddons, J.B. Hastings, L.E. Berman: Phys. Rev. Lett., **67**, 2850 (1991).
- [39] H. Hayashi, R. Takeda, M. Kawata, Y. Udagawa, N. Kawamura, Y. Watanabe, S. Nanao: Phys. Rev. B, **70**, 155113 (2004).
- [40] 林久史: 分析化学, **59**, 425 (2010).
- [41] 太田俊明, 横山利彦 編著: 内殻分光—元素選択性をもつ X 線内殻分光の歴史・理論・実験法・応用— (アイピーシー, 東京, 2007) 6 章 5 節, pp. 277-298.
- [42] I. Jarrige, J.-P. Rueff, S.R. Shieh, M. Taguchi, Y. Ohishi, T. Matsumura, C.-P. Wang, H. Ishii, N. Hiraoka, Y.Q. Cai: Phys. Rev. Lett., **101**, 127401 (2008).
- [43] J.-P. Rueff, S. Raymond, M. Taguchi, M. Sikora, J.-P. Itié, F. Baudelet, D. Braithwaite, G. Knebel, D. Jaccard: Phys. Rev. Lett., **106**, 186405 (2011).
- [44] A. Fernandez-Pañella, V. Balédent, D. Braithwaite, L. Paolasini, R. Verbeni, G. Lapertot, J.-P. Rueff: Phys. Rev. B, **86**, 125104 (2012).
- [45] J.-P. Rueff, A. Shukla: Rev. Mod. Phys., **82**, 847 (2010).
- [46] K. Matsubayashi, T. Hirayama, T. Yamashita, S. Ohara, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, S. Watanabe, K. Kitagawa, Y. Uwatoko: Phys. Rev. Lett. (submitted).
- [47] Y. Utsumi, H. Sato, S. Ohara, T. Yamashita, K. Mimura, S. Motonami, K. Shimada, S. Ueda, K. Kobayashi, H. Yamaoka, T. Tujii, N. Hiraoka, H. Namatame, M. Taniguchi: Phys. Rev. B, **86**, 115114 (2012).
- [48] K. Kummer, Yu. Kucherenko, S. Danzenbächer, C. Krellner, C. Geibel, M.G. Holder, L.V. Bekenov, T. Muro, Y. Kato, T. Kinoshita, S. Huotari, L. Simonelli, S.L. Molodtsov, C. Laubshat, D.V. Vyalikh: Phys. Rev. B, **84**, 245114 (2011).
- [49] A. Kotani, K.O. Kvashnina, P. Glatzel, J.C.

- Parlebas, G. Schmerber: Phys. Rev. Lett., **108**, 036403 (2012).
- [50] I. Jarrige, H. Yamaoka, J.-P. Rueff, J.-F. Lin, M. Taguchi, N. Hiraoka, H. Ishii, K.D. Tsuei, K. Imura, T. Matsumura, A. Ochiai, H.S. Suzuki, A. Kotani: Phys. Rev. B, **87**, 115107 (2013).
- [51] N. Kawamura, N. Ishimatsu, M. Isshiki, Y. Komatsu, H. Maruyama: Physica Scripta, **T115**, 591 (2005).
- [52] N. Ishimatsu, S. Miyamoto, H. Maruyama, J. Chaboy, M.A. Laguna-Maruco, N. Kawamura: Phys. Rev. B, **75**, 180402 (2007).
- [2014 年 11 月 28 日受付, 2015 年 1 月 20 日受理]
- © 2015 日本高圧力学会