

内殻光電子線二色性による強相関局在軌道対称性の決定

関山 明^{1,2}, 藤原秀紀^{1,2}, 中田惟奈^{*1,2}, 濱本 諭^{1,2}, 今田 真^{2,3}

¹大阪大学大学院基礎工学研究科 物性物理工学領域 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3

²理化学研究所放射光科学研究センター 利用システム開発研究部門 〒670-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

³立命館大学理工学部物理科学科 〒525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1

*現所属：立命館大学理工学部物理科学科 〒525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1

要旨

希土類強相関 $4f$ 電子系の硬 X 線励起内殻光電子分光において著者らが発見した「角度分解」内殻光電子線二色性 (LD-HAXPES) について解説する。ダイヤモンド相子を用いた励起光の直線偏光制御を含む実験配置について重要な点も紹介する。観測された LD-HAXPES は $4f$ 不完全殻の作る局在的な電荷分布の異方性 = 球対称からのずれに起因していることが、結晶場中孤立イオンの光電子過程を考慮した理論的な定式化に基づいた計算により説明できる。実際、これまでに得られた Ce, Pr, Yb 化合物での実験結果が結晶場中イオンモデルによる理論計算でよく再現でき、これらの研究から各物質における $4f$ 軌道対称性を決定できることが分かる。

1. はじめに：強相関電子物性における軌道対称性の重要性

固体結晶中の価電子に対しては、通常は波数ないしは運動量が良い量子数となる。これを最も極端化した自由電子モデルでも現実の固体中電子状態とそれによる物性をはなりの程度説明できることもあり、半導体・金属など電子材料における物性議論の基礎となっている。一方で、自由電子モデルで考慮されていない電子間に働くクーロン斥力に起因する電子相関が物性に影響を及ぼすことがある。そのような物質は強相関電子系ともよばれ、水素原子様模型において良い量子数となりうる主量子数 n 、軌道量子数 l 、磁気量子数 m で決定される原子軌道の性質が価電子・伝導電子に色濃く残ることが多い。典型例としては強相関電子系のひとつでもある銅酸化物高温超伝導体においてキャリアが $O\ 2p_{x,y}$ 軌道と強く混成し CuO_2 面内に広がった $Cu\ 3d_{x^2-y^2}$ 軌道対称性 ($m = \pm 2$) をもつことが電気伝導における 2 次元性の原因となっていることが挙げられる。この軌道対称性はシンクロトロン放射光が不可欠な内殻 X 線吸収 (XAS あるいは XANES) の線二色性 (Linear dichroism, LD) によって直接確認されている (代表的な文献として¹⁾ を挙げる)。これは、光学過程 (電気双極子遷移) における選択則「遷移前後の電子の軌道量子数変化 $\Delta l = \pm 1$ 、直線偏光における偏光 (電場) 方向が z 軸に平行 (垂直) な場合の磁気量子数変化 $\Delta m = 0 (\pm 1)$ 」を利用している。また、平面的な分子構造をもつ有機分子で構成される分子性結晶・有機半導体や金属/半導体表面上に有機分子をきれいに並べた表面では $p\pi$ 軌道が電子物性の主役となりうるが、これも $1s \rightarrow 2p$ 内殻吸収の線二色性

で軌道対称性を確認することが可能である (筆頭著者の論文で恐縮だが文献²⁾ など)。このように、電気伝導が 3 次元から大きく逸脱した低次元性を有する場合は XAS の線二色性が有効な実験手法であることはすでによく知られ活用されている。

価電子が 3 次元の場合でも原子軌道、特に磁気量子数 m の線形結合で表される軌道対称性や軌道自由度/分極およびそれによって決定される局所的な電荷分布が物性に大きな影響を与える例が強相関電子系では見られる。価電子帯にありながら軌道分布は内殻 $5p$ 軌道よりも内側にある希土類 $4f$ 電子系化合物ではそれがより顕著になり、非従来型超伝導³⁻⁵⁾ に代表される量子臨界現象や異方的磁気秩序⁶⁾、それよりも高次の電気四極子などの多極子秩序⁷⁻¹⁰⁾ やこれらの絡み合った現象¹¹⁾ といった多彩な電子物性の舞台となっている。ここで、水素様原子模型では縮退していた $4f$ 軌道は固体中では周りのイオンによる結晶場によって縮退が解け、その結果 $4f$ 電荷分布は球対称から逸脱して異方性をもつ。なお、混成の異方性も縮退を解く原因になるが混成が強くなれば結晶場に繰り込んで考えることが可能である。但し $4f$ 電子系においては結晶場分裂の大きさは数十~1,000 K 程度 ($< 100\ meV$) であり、どの状態が結晶場基底状態となるかは局所的な結晶構造から自明ではない。実際、過去には CeB_6 が当初は結晶構造から結晶場基底状態は Γ_7 対称性と予想されていたのが実際にはそれと量子力学的に直交する Γ_8 対称性であることが判明したという例がある^{7,12)}。この点は立方対称下での遷移金属 d 軌道における $e_g - t_{2g}$ 分裂がほぼ自明であることと事情が大きく異なる。よって希土類 $4f$ 電子系化合物においては電子物性に大きな影響を与える結晶場基底状態

や励起状態の対称性はマクロ物性から推定する例がこれまで殆どであり、かくして日本物理学会などの講演発表では「この物質の結晶場基底状態は Γ_x が有力で、…」という表現が今でもよくなされている。

上述した内殻 X 線吸収の線二色性 (LD-XAS) は単結晶希土類化合物にも 2000 年代後半より応用され、同じく電気双極子遷移の選択則に従って正方対称性やそれより低い局所対称性をもつ Ce 化合物の 4*f* 軌道対称性決定に威力を発揮してきた¹³⁻¹⁷⁾。しかし、LD-XAS では電荷分布形状そのものは一意的に決定可能でも電荷分布の伸びる方向 (これが近接サイト軌道との混成強度に重要) は一意的に決定できない (但し正方対称下の Ce 系では決定可能なケースはある¹⁸⁾)。うえに、そもそも立方対称下の結晶場基底状態は分からないという欠点がある。これに対して、著者らは 4*f* 軌道が不完全殻になる希土類元素の 3*d* 内殻光電子スペクトル形状で有意な線二色性および放出角度依存性が生じ、それが占有 4*f* 軌道による電荷分布の異方性に起因すること、ゆえに「角度分解」3*d* 内殻光電子スペクトルの線二色性を解析すれば軌道対称性および電荷分布が一意的に決定できることを発見した¹⁹⁾。光電子過程も内殻吸収過程と同じく光学過程であるため同じ選択則が働くことがこの現象の鍵である。加えて、我々の発見した方法では正方対称下の結晶場基底状態が一意的に決定可能だけでなく、LD-XAS では不可能だった立方対称下の結晶場基底状態も決定可能 (つまり線二色性が観測される)²⁰⁻²³⁾ という点で優位性があるが、これは「角度分解」測定する光電子の結晶軸に対する方向が測定パラメータとして加わっていることに由来する。本稿では、この、著者らが発見した角度分解内殻光電子線二色性による希土類化合物の局在 4*f* 軌道対称性の研究について紹介する。第 2 節では移相子を用いた励起 X 線の偏光制御技術も含む実験のセットアップ²⁴⁾ について説明し、第 3 節では内殻光電子分光でなぜ角度分解かつ偏光依存性が生じうるかに焦点をおいたスペクトルの理論的裏付け²⁵⁾ について述べる (より細かい議論は付録に記載した)。本手法で著者らがこれまで明らかにしてきた正方対称あるいは立方対称下の Ce, Pr, Yb 系における研究結果^{19-23,26)} を第 4 節で紹介し、第 5 節でまとめと今後の展望を述べる。

2. 移相子による硬 X 線偏光制御と実験配置

光電子分光は光子エネルギー $h\nu$ の単色 X 線を物質に照射して起こる外部光電効果によって真空中に飛び出した運動エネルギー E_K の光電子数を測定する実験手法である。励起される固体中電子の結合エネルギー E_B は物質の仕事関数を ϕ としてエネルギー保存則

$$E_B = h\nu - E_K - \phi \equiv -\omega \quad (1)$$

から求まり、光電子スペクトルは E_B あるいはフェルミ準位 (原子・分子の場合は真空準位) からの相対的な一電子エネルギー ω の関数となる。光電子スペクトルの線二色性を測定するためには当然ながら励起光 X 線の偏光制御が不可欠である。また、光電子分光は光電子運動エネルギーが低いと表面敏感な測定になる。希土類化合物ではバルクと表面で電子状態が大きく異なること²⁷⁻²⁹⁾、および希土類元素の 3*d* 内殻準位は 0.8-1.5 keV にあること、の以上二点から内殻光電子分光で希土類化合物のバルク電子状態を反映した光電子スペクトルを得るには数 keV 以上の X 線を用いた硬 X 線光電子分光 (HAXPES) を行うのが最も適切であり、著者らは内殻光電子線二色性を HAXPES で行っている。これは、X 線の偏光を制御する点でも有利である。なぜなら通常の planer アンジュレータからは水平直線偏光が得られるが、5-16 keV の領域では単結晶ダイヤモンドによる偏光移相子が利用でき、アンジュレータの条件を変えることなく簡便に偏光を切り替えることが可能だからである。本稿で紹介する著者らの実験は 7.9 keV 励起光を用いており下記のように 2 枚のダイヤモンド移相子によって高精度の直線偏光制御を実現している。なお 7.9 keV の X 線は大気中の透過率も低くはない (約 60 cm 進むと強度は半減程度) ので移相子を大気中で制御しても実用的である。

著者らがこれまで SPring-8 BL19LXU に行ってきた偏光制御 HAXPES の光学系装置を Fig. 1 に示す。アンジュレータから供給された水平直線偏光 X 線はビームラインの二結晶分光器 [Si(111) 反射] で単色化されているが

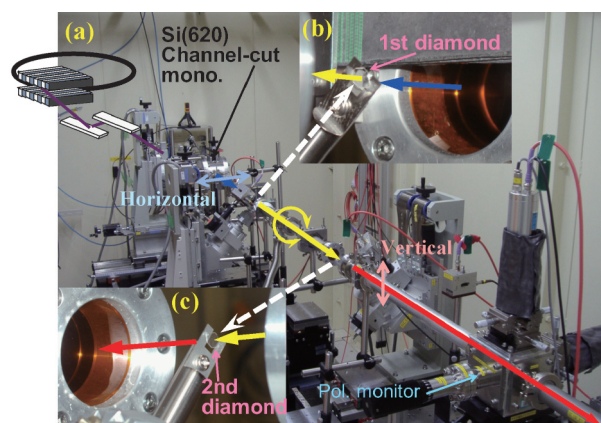


Fig. 1 (Color online) (a) Photograph of the apparatuses for the x-ray optics including the phase retarder and the polarization monitor supplied for the linear dichroism (LD) in hard x-ray photoemission spectroscopy (HAXPES), which has been installed in experimental hutch 1 (EH1) of BL19LXU in SPring-8. The optical path and the polarization directions after the phase-retarder diamond are also indicated. (b) Photograph of the first diamond for the phase retarder by which the light is switched from the horizontally linear to circular polarizations. (c) Photograph of the second diamond for the phase retarder by which the light is switched from the circular to vertically linear polarizations.

7.9 keV では約800 meV のエネルギー分解能と不十分であるためさらなる単色化を必要とする。著者らは BL19LXU の実験ハッチ 1 (EH1) でまず Si(620) 反射によって単色化している。これで X 線のエネルギー分解能は約 50 meV になり、実際これまで光電子分析器まで含めたトータルの最高分解能 65 meV で金のフェルミ端測定に成功している³⁰⁾。

直線偏光度 P_L は、光の水平直線偏光成分強度 I_h および垂直直線偏光成分強度 I_v を用いて

$$P_L = \frac{I_h - I_v}{I_h + I_v} \quad (2)$$

で表される。100%の水平(垂直)直線偏光が得られているとき $P_L = +1(-1)$ になる。SPring-8 のアンジュレータから得られる X 線は $P_L > 0.98$ であり、ほぼ理想的な水平直線偏光とみてよい。単結晶ダイヤモンド移相子による偏光変換では、Fig. 1 を注意深く見ていただければわかるように、ダイヤモンドによるブラッグ反射面(散乱面)を鉛直面から45度傾けた面で生じるようにダイヤモンドを置き、ブラッグ角ごく近傍(ダイヤモンドの厚さにもよるが角度としては数十秒(arcsec, 3,600秒が1度)の範囲)において散乱面内の偏光成分とそれに垂直な成分の間で位相差が生じることを利用している。よって水平直線偏光から垂直直線偏光への変換も円偏光への変換も原理的には同じ移相子が使え、ブラッグ角からのずれで定義されるオフセット角(offset angle)が異なるだけである³¹⁾。この性質から X 線の発散角とエネルギー(波長)分解能が変換後の P_L に悪影響を与える。しかし、100 meV 程度の光子エネルギー分解能であれば後者は実効的には殆ど問題にならない。前者はダイヤモンドへの入射角のわずかな違いを与え、 P_L を悪化(0に近くなる)させる要因となる。位相差はオフセット角に反比例しダイヤモンドの実効的厚さ(X線が通り抜ける長さ)に比例するので、厚いダイヤモンドを使えば発散角による位相差の幅は相対的に小さくなり P_L は改善されるものの透過強度は指数関数的に低下してしまう。厚さ0.5 mmのダイヤモンドによる7.9 keVの X 線の透過率は約50%であり、これが0.7 mmだと約35%である。一方、2枚のダイヤモンドを用いて、それぞれのダイヤモンドでの散乱面を直交させた配置で位相差を変えると1枚目と2枚目で発散角による位相差の幅が相殺されて高い偏光度が得られることが知られている³²⁾。著者らもこの方法を用い、厚さ0.25 mmの(100)面ダイヤモンド2枚によって偏光変換を行っている。

著者らが実際に得た各種成分の光強度および P_L の1枚目および2枚目ダイヤモンドのオフセット角依存性を Fig. 2 に示す²⁴⁾。ここではダイヤモンドの(220)反射を利用しているので、結晶面と反射面が平行ではないいわゆる非対称反射に相当する。なお、8 keV 付近ではダイヤモンド

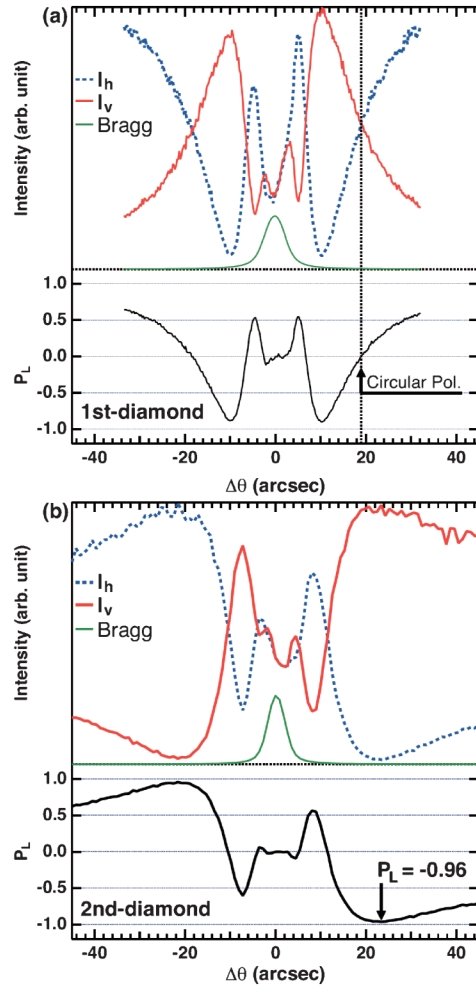


Fig. 2 (Color online) Offset angle dependence of the photon intensities relative to the diamond (220) Bragg reflections for the first (in upstream) and second (in downstream) diamonds in (a) and (b), respectively²⁴⁾. For (b), the offset angle of the first diamond is set to supply the circularly polarized x-ray. The evaluated P_L (degree of linear polarization) is also shown in the bottom of (a) and (b).

(220) 反射のブラッグ角は約38度であり、(100)面ダイヤモンドを光軸に対して垂直な配置から約7度回転させれば得られる。この条件では、Fig. 2(a)に示すようにダイヤモンドブラッグ角から約10秒ずれた時に垂直直線偏光成分が最も多く P_L は最小になり、約20秒ずれた時に水平成分と垂直成分が同じ強度、つまり円偏光になる。前者では偏光の散乱面内成分と散乱面に垂直な成分の間の位相差が π に、後者では $\pi/2$ になっている。そこで1枚目のダイヤモンドでは透過後に円偏光になるよう角度を固定して、偏光成分強度および P_L の2枚目ダイヤモンド(ここでの散乱面は1枚目のそれと直交しているところが重要)のオフセット角依存性を測定すると Fig. 2(b)を得てオフセット角が20秒強のときに $P_L = -0.96$ (垂直直線偏光成分 I_v が全体の98%)を達成した。2枚のダイヤモンドの厚さの合計である0.5 mmのダイヤモンド1枚だけではこま

での P_L は得られない。つまり、同じ P_L をある厚さのダイヤモンド 1 枚で得るよりも厚さ合計がそれより薄い 2 枚のダイヤモンドで達成できるため透過強度はダイヤモンドを 2 枚使用した方が有利になる。もっとも、位相差の幅はオフセット角が大きくなると小さくなるため円偏光に変換する場合は適切な厚さのダイヤモンド 1 枚で済ませることが殆どである。

静電半球型光電子分析器を含む光電子分光測定チェンバーは、Fig. 3(a) に示すように集光ミラーチェンバーと共に別の実験ハッチ (EH3) に置き実験を行っている。図 (写真) のように基本的に水平面内に飛び出した光電子を測定する配置となっているため、水平直線偏光を用いる場合は偏光方向が光の入射方向と光電子方向でつくる散乱面内にある p 偏光配置、垂直直線偏光を用いる場合は偏光方向が光電子方向と垂直な s 偏光配置になる。測定する軌道にもよるが一般に s 偏光配置での光電子強度は p 偏光配置のそれよりも数分の 1 のオーダーで減少する³³⁾。光電子線二色性で測定することはないが、s 軌道内殻光電子の強度は 10% かそれ以下に激減する。この減少割合は軌道によって異なる³⁴⁻³⁶⁾。ところで、この性質を利用すれば、複数の軌道で構成される価電子帯についての光電子スペクトル線二色性から「軌道分解」した測定が可能である。この手法は多結晶試料にも適用可能である³³⁾。ここで留意すべきは、「角度積分モード」で光電子測定をしても、広角取り込み静電レンズなどを使用していなければ光電子取り込み角は分析器入り口スリットに平行な方向でもせいぜい ± 7 度程度、垂直な方向には \pm 数度であり、実空間の偏光方向に対して何ら角度積分測定になっていないことである。著者らは HAXPES において最新型の広角取り込み静電レンズではなく多少の改良はあるものの基本的には従来の延長上の静電レンズによる光電子分析器を使い実空間において中途半端 (だが十分な精度) な「角度分解」測定を行っていたことが内殻光電子線二色性の発見につなが

たことを思うと若干何とも言えない気分ではある。

後述するように、著者らの硬 X 線励起内殻光電子線二色性 (LD-HAXPES) では室温よりはるかに低い温度での測定が必須であり超高真空対応の循環式 He 冷凍機を用いている。He フロー式のクライオスタットに比べると冷却能力が低いいため試料周りを複雑な機構にすると到達温度が高くなってしまいが、様々な局面で試料の 2 軸回転が必要である。そこで著者らは Fig. 3(b) に示すシンプルかつコンパクトな試料 2 軸回転機構を開発した²⁴⁾。ここでクライオスタット自身 (鉛直方向) が回転軸となる極角回転は従来通りの機構を利用するが、試料の面内アジマス回転は真空中においてネジ締め/緩めとステージ回転をウォールスティックで直接的に行う。いささか乱暴ではあり操作中一時的に真空度は悪化するがバルク感性 (= 表面鈍感性) の高い HAXPES ではそれでも実効的に問題なく、おかげで到達温度 10 K 以下を達成している。また、角度分解測定といっても実質的には波数分解の角度分解光電子分光 (いわゆる ARPES) とは異なり何十度も異なる放出角におけるスペクトル形状の違いを見るため、アジマス角の精度は「見た目の範囲で方位角 45° に設定」でも問題にならずこの方法でも十分可能である。実験では、試料観察カメラ画像から方位角を確認することで精度を出し、さらに回転前後における試料中の X 線照射位置のずれを最小化するために入射 X 線と同軸方向からも試料位置を確認・調整して測定を行なっている²⁴⁾。

3. 内殻光電子線二色性の理論的裏付け

強相関電子系を含めこれまで一般的には主量子数 n_e 、軌道量子数 l_e で決まる n_e, l_e 軌道の光電子スペクトルは以下のように定式化されてきた。内殻光電子過程では、全電子数を N として多電子系ハミルトニアン \mathcal{H}_e で決定される固有エネルギー $E_i(N)$ をもつ固有状態 (始状態) $|E_i(N)\rangle$

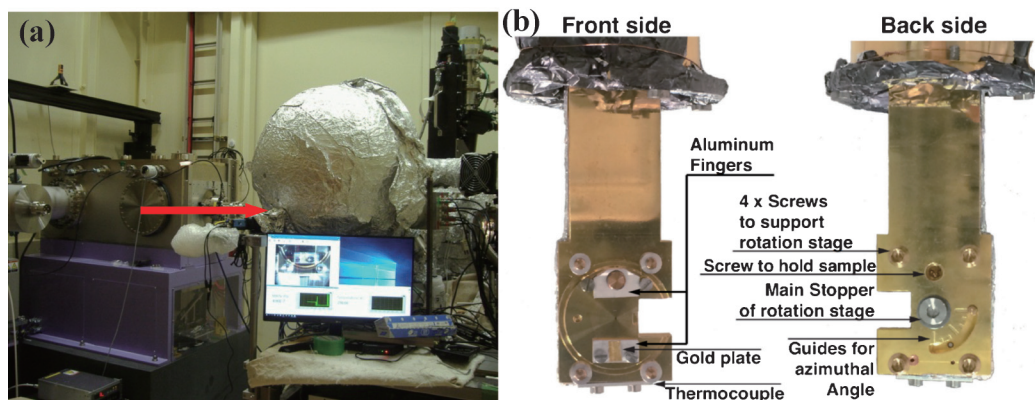


Fig. 3 (Color online) (a) Photograph of the chamber of the focusing mirrors (left) and the photoelectron spectrometer with the closed-cycle He cryostat (right) installed in experimental hutch 3 (EH3) of BL19LXU in SPring-8. An arrow indicates the optical path of the excitation x-ray. (b) Photographs of our developed low-temperature two-axis manipulator taken from front (left) and back (right) sides²⁴⁾.

から量子数の組 $\lambda_c \equiv (n_c l_c m_c s_c)$ で決まる内殻電子を励起して取り除かれる。ここで m_c は内殻電子の磁気量子数、 s_c はスピン量子数 ($\pm 1/2$) である。終状態においては励起されなかった $N-1$ 個の多電子状態はやはり \mathcal{H}_c で記述され固有エネルギー $E_f(N-1)$ をもつ固有状態 $|E_f(N-1)\rangle$ の線形結合で表される。そこで、 $n_c l_c$ 内殻光電子スペクトル $\rho_{n_c l_c}(\omega)$ はエネルギー保存則を考え終状態 f および内殻準位の量子数 m_c, s_c について和をとって

$$\rho_{n_c l_c}(\omega) \propto \sum_{f, m_c, s_c} |\langle E_f(N-1) | a_{\lambda_c} | E_i(N) \rangle|^2 \times \delta(\omega + E_f(N-1) - E_i(N)) \quad (3)$$

と表される。ここで a_{λ_c} は量子数 λ_c をもつ内殻電子の消滅演算子である。この式で光電子分光に必須の物理量である励起エネルギー $h\nu$ と光電子運動エネルギー E_K は式(1)を通して一電子エネルギー ω に反映されている。もしも電子相関が無視できれば内殻準位 $\epsilon_{n_c l_c}$ は $E_i(N) = E_f(N-1) + \epsilon_{n_c l_c}$ の関係が成り立つので内殻光電子スペクトルは $\omega = \epsilon_{n_c l_c}$ に1個の鋭いピークをもつ形状になる (Koopmans の定理)。本稿で以下紹介する強相関電子系では内殻電子励起した状態 $a_{\lambda_c} | E_i(N) \rangle$ が終状態の $N-1$ 電子系における固有状態にならないため複数のピークで構成されるイオンのな多重項構造を形成する (付録 A 参照)。

従来の内殻光電子スペクトルを表す式(3)は一見すると厳密に正しいように見えるが、励起後の光電子波動関数や遷移確率の情報を含む遷移行列要素 M_{λ_c} が内殻電子の量子数 λ_c によらず一定、と暗黙のうちに仮定しているところが落とし穴である (多結晶であれば空間的に平均されるため式(3)でよい)。単結晶では電荷分布が球対称でない限りは遷移行列要素まで考慮し、内殻光電子スペクトルはエネルギー ω のみならず単位ベクトル \vec{e} で表される励起光の偏光方向と光電子の量子化軸に対する放出方向 θ_k, φ_k の関数

$$\rho_{n_c l_c}(\omega, \vec{e}, \theta_k, \varphi_k) \propto \sum_{f, s_c} \left| \sum_{m_c} M_{\lambda_c} \langle E_f(N-1) | a_{\lambda_c} | E_i(N) \rangle \right|^2 \times \delta(\omega + E_f(N-1) - E_i(N)) \quad (4)$$

で表す必要がある。但し例外的に大きな線二色性 (LD) が生じる系でなければ本稿でのような測定をしない限り定量的にも困ることは殆どなく、よって今まで見過ごされて来たと思われる。式(4)以降の詳細は付録 B で説明するが、

- 終状態における光電子の波動関数を部分波展開^{37,38)}で表し
- 電気双極子遷移の範囲で考え
- さらに $l_c \rightarrow l_c + 1$ 遷移が支配的³⁸⁾と考えると $l_c \rightarrow l_c - 1$ 遷移を無視

すると最終的に

$$\rho_{n_c l_c}(\omega, \vec{e}, \theta_k, \varphi_k) \propto \sum_{f, s_c} \left| \sum_{m', m_c} Y_{l_c+1}^{m'}(\theta_k, \varphi_k) A_{l_c m_c}^{m'}(\vec{e}) \right|^2 \times \langle E_f(N-1) | a_{\lambda_c} | E_i(N) \rangle^2 \delta(\omega + E_f(N-1) - E_i(N)), \quad (5)$$

$$A_{l_c m_c}^{m'}(\vec{e}) = \iint Y_{l_c+1}^{m'*}(\theta, \varphi) (\vec{e} \cdot \hat{r}) Y_{l_c}^{m_c}(\theta, \varphi) d\Omega \quad (6)$$

を得る²⁵⁾。但し $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$, $\hat{r} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$ であり、 $Y_{l_c}^{m_c}(\theta, \varphi)$ は球面調和関数である。また、 θ_k, φ_k は量子化軸を z 軸に選んだ時の極角および方位角であり極座標表示の角度に対応する。

得られた式(5)と式(3)を比較すると、各内殻電子の励起に対して球面調和関数で表される光電子放出角度と偏光方向による変調がかかり、 m_c, s_c で和をとっても式(3)と等しくならずスペクトル形状に偏光依存性と角度依存性が生じることが理解できる。対象となる多電子系の電荷分布が結晶場によって球対称からずれると量子化軸を任意の方向に取ることができず、内殻光電子スペクトルの多重項構造は角度依存性を有しうる。但し、もしも本当の意味で角度積分測定ができれば (逆に言えば本稿で説明する情報を消してしまうことになるが) 式(5)を θ_k, φ_k で積分した結果が得られることになりスペクトルは式(3)と等価になる。ここで式(6)は電気双極子遷移における選択則を与え、 $A_{l_c m_c}^{m'}(\vec{e})$ は $\vec{e} \parallel z$ の場合 $m' = m_c$ の時のみ、 $\vec{e} \perp z$ の場合 $m' = m_c \pm 1$ の時のみ 0 ではない有限の値をとる。なお、 s 軌道励起かつ $\vec{e} \parallel z$ の場合、光電子スペクトルは $|Y_1^0(\theta_k, \varphi_k)|^2 \propto \cos^2 \theta_k$ に比例するが、これは $\theta_k = 90^\circ$ に対応する xy 平面内に放出される光電子強度が 0 であること、つまり s 偏光配置では理論上光電子強度が観測されないことを意味する。

実空間においてある程度の角度分解測定になると常に式(5)を考えないといけないことになるが、実際に有為なスペクトルの LD が得られる内殻励起は限定される。まず、 s 軌道 ($l_c = 0$) 内殻励起においては $m_c = 0$ に限定されるので外殻 (不完全殻) の異方性を検出しえない。サイトのスピン偏極を反映した交換分裂 (これも多重項の一種だが) は観測されるが p 偏光配置のみで十分である。そもそも偏光方向と垂直な方向で光電子観測をする s 偏光配置での強度は、すでに説明したように電気双極子遷移の範囲で 0 である。正方対称やそれ以下の対称性で c (あるいは z) 軸方向が他の軸と等価でない場合、 p 軌道 ($l_c = 1$) 内殻励起で LD は観測されうる。但し立方対称では励起する内殻 p 軌道が等価になってしまうので LD は生じない。これに対して $l_c = 2$ の d 軌道内殻励起では立方対称下においても内殻 d 軌道が等価にならないため LD が生じうる。つまり、立方晶系でも電荷分布の異方性 (球対称からのずれ) を反映した LD が観測されるのは $l_c \geq 2$ の内殻励起である

ことが本質的な原因である。この性質は LD-XAS にはない優位性であり、本稿で以下紹介するように実際に LD-HAXPES で立方対称下における占有軌道対称性の検出に成功している。なお、 $l_c \geq 1$ の内殻励起では内殻軌道のスピン軌道相互作用による分裂も発生するが、これ自身は多重項や LD に定量的な影響は与えるものの LD の観測に本質的な役割は果たしていない。加えて、従来より強相関電子系の内殻光電子分光では不純物アンダーソン模型に代表されるような「露わ」な混成効果が議論されてきたものの、露わな混成効果それ自身も内殻多重項構造における LD 観測の本質的な原因ではない。無論、LD の原因となる電荷分布の異方性には異方的な混成効果にも起因しているが、これは混成が強くなければ結晶場理論にくりこんで議論することが可能である。

4. 内殻光電子線二色性による希土類占有 4f 軌道対称性の決定

本節で著者らがこれまで得てきた希土類化合物の d 軌道 (殆どは $3d$ 軌道) 内殻光電子スペクトルと線二色性およびそこから導き出された $4f$ 軌道対称性について紹介する。なお、以下正方晶系では $z(c)$ 軸 ([001] 方向) は一意的に決まるので [100] 方向を x 軸にとって前節に倣い θ_k, φ_k を用いるが立方晶系では [100] 方向, [111] 方向などと表現する。最初に正方晶および立方晶 Yb 化合物の結果を説明する。局在 Yb³⁺ イオンは $4f^{13}$ 電子配置をとり、 $4f$ 軌道にホールが 1 個空いた状態である。その一電子的なエネルギー準位を Fig. 4(a) に (本来は多電子系で表現するので以後 J, J_z を用いるが、最初はこの方が馴染みやすいと判断した。ご容赦いただければ幸いです) 示すが $4f$ 軌道はスピン軌道相互作用によって $j=7/2$ と $5/2$ に約 1.3 eV の幅で分裂する。さらに結晶場 (Crystalline Electric Field, CEF) によって準位は分裂する。ホールは $j=7/2$ に入るため全角運動量は $J=7/2$ だが結晶場分裂のエネルギースケールは 10–1000 K (数~数十 meV) とスピン軌道分裂と比べても 1 桁以上小さい。そこで結晶場によっても異なる J 同士では混じらないと近似し、 J, J_z による Stevens の等価演算子法によって結晶場分裂が記述される³⁹⁾。なお、本研究で紹介する HAXPES では Fig. 4(b) に示すように直線偏光 X 線の入射方向と観測する光電子方向 (光電子分析器前の静電レンズの軸方向) は 60° である。

得られた偏光依存内殻光電子スペクトルと LD は結晶場中にある希土類イオンからの光電子放出を電気双極子遷移の範囲で理論計算して比較している。スペクトル計算は田中新氏が開発した XTLS コード⁴⁰⁾ により行い (このコードは LD-XAS でも利用されている)、イオン内の電子間クーロン/交換相互作用、スピン軌道相互作用に起因する多重項を全て考慮している。また電子間相互作用を与える

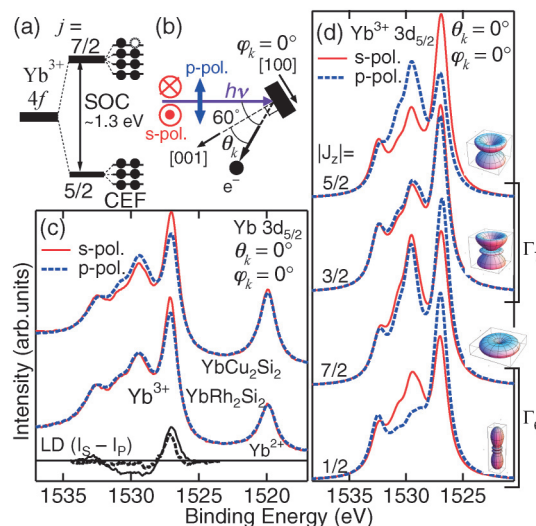


Fig. 4 (Color online) (a) Schematically drawn one-electron-like Yb³⁺ $4f$ levels split by the spin-orbit coupling (SOC) and further split by the crystalline electric field (CEF) in tetragonal symmetry. Filled (open) circles denote an occupied $4f$ electron (hole). (b) Geometry for the LD in HAXPES measurements, where θ_k is the angle of photoelectron detection direction to the [001] direction and $\varphi_k=0^\circ$ corresponds to the [100] direction. (c) Polarization-dependent Yb $3d_{5/2}$ core-level HAXPES spectra of YbRh₂Si₂ and YbCu₂Si₂ at $\theta_k=0^\circ$ (along the [001] direction) and $\varphi_k=0^\circ$. The spectra are normalized by the overall $3d_{5/2}$ spectral weight displayed in this graph. LD for YbRh₂Si₂ (YbCu₂Si₂) is also shown by the dashed (solid) line in the lower panel. (d) Simulated polarization-dependent $3d_{5/2}$ photoemission spectra of the Yb³⁺ ions along the [001] direction assuming the pure J_z ground state, together with the corresponding $4f$ charge distributions.

スレーター積分は Cowan のコード⁴¹⁾で計算し、 $3d-4f$ 間のスレーター積分値については元素にもよるが計算値を 80–90% に減少させた値をスペクトル計算に用いている。計算はイオンを想定しているが現実の系は結晶であり、結晶中では $4f$ 電子が強相関ながらも有限の遍歴性を獲得していることからスレーター積分を減少させるのは自然といえる。減少幅は実験データを再現するように調節しているが従来からの取り扱いに準じている。経験的には原子番号が小さいほど減少幅が大きい (スレーター積分値をより小さくする) 傾向がある。

4.1 正方晶 Yb 化合物の内殻光電子線二色性

最初に正方晶 YbCu₂Si₂ および YbRh₂Si₂ の内殻光電子線二色性¹⁹⁾について紹介する。そもそも LD を発見するきっかけになったのがこれらの系である。これらは共に正方晶 TrCr₂Si₂ 型結晶構造であり、YbRh₂Si₂ は Yb 系において常圧下で量子臨界現象を示す Yb 系として初めて発見された物質である⁴²⁾。YbCu₂Si₂ は電子ホール対称性的には重い電子系超伝導体として最初に見つかった CeCu₂Si₂³⁾のカウンターパートとなる系だが超伝導などの量子臨界現象

はなく価数揺動的である⁴³⁾。ただ、帯磁率には強い異方性が見られ⁴⁴⁾異方的な4f電荷分布が予想されていた。両物質とも結晶場による基底-第一励起状態の分裂は少なくとも100 K以上と予想されたので試料を冷却して14 Kで測定した。この温度であれば熱的励起による電子の励起状態占有可能性は無視できる。

測定配置 Fig. 4 (b)にて得られた [001] 方向 ($\theta_k=0^\circ$)における Yb $3d_{5/2}$ 内殻光電子スペクトルの偏光依存性を Fig. 4 (c) に示す。結合エネルギー1520 eVに観測されるピークは4f軌道が閉殻になった Yb²⁺ $3d_{5/2}$ ピークであり本稿での議論の対象とはならない。結合エネルギー1525–1535 eVの範囲に複数のピーク構造が見られるが、これが本稿で議論する Yb³⁺ $3d_{5/2}$ 多重項構造である。これらの結合エネルギーの範囲で s, p 偏光配置の光電子スペクトル強度を規格化すると1527 eV と1530 eV 付近のピークで LD が生じていることがわかる。この傾向は、特に YbCu₂Si₂ で顕著であり、前者では s 偏光配置での強度が p 偏光配置での強度より明らかに強く (LD を s 偏光配置と p 偏光配置での強度差と定義して正)、後者ではそれが逆転 (LD が負) している。同様な傾向は YbRh₂Si₂ でも見られるが定量的に明らかに LD は小さくなっている。両者は同じ結晶構造であること、およびサイト内効果である多重項構造の相対強度比が偏光と物質で変化していること、よりこのような偏光依存性に光電子回折の効果は全く主要因にはなり得ない。

球対称下で8重縮退していた全角運動量 $J=7/2$ の局在 Yb³⁺ 4f 状態は正方対称下では以下に示す4つの二重項 (Kramers doublet) に分裂する。

$$|\Gamma_1^1\rangle = c|J_z = \pm 5/2\rangle + \sqrt{1-c^2}|J_z = \mp 3/2\rangle, \quad (7)$$

$$|\Gamma_2^2\rangle = -\sqrt{1-c^2}|\pm 5/2\rangle + c|\mp 3/2\rangle, \quad (8)$$

$$|\Gamma_6^1\rangle = b|\pm 1/2\rangle + \sqrt{1-b^2}|\mp 7/2\rangle, \quad (9)$$

$$|\Gamma_6^2\rangle = \sqrt{1-b^2}|\pm 1/2\rangle - b|\mp 7/2\rangle. \quad (10)$$

ここで $0 \leq b \leq 1, 0 \leq c \leq 1$ は4f電荷分布に直接関わる係数であり、正方対称下では J_z が4だけ異なる状態同士の線形結合が固有状態になる。なお、ここでは異なる J_z 状態が+で結合した状態を Γ_6^1, Γ_1^1 状態、-で結合した状態を Γ_6^2, Γ_2^2 状態と定義した。表記法は群論の規則に厳密には従っていないが以後の議論をわかりやすくするためにもご容赦いただきたい。 J_z の純状態に対して実験配置と同じ配置での理論計算による Yb³⁺ イオンの [001] 方向における $3d_{5/2}$ 内殻光電子スペクトルを Fig. 4 (d) に示す。 Γ_7 対称性をもつ $J_z = \pm 5/2, \mp 3/2$ 状態では1527 eV にある一番右のピークが s 偏光配置において p 偏光配置のそれより強く、1530 eV 付近では p 偏光配置の方が強い。この傾向は両物質の傾向と定性的に対応しているだけでなく、 Γ_6 対称性をもつ $J_z = \mp 7/2, \pm 1/2$ 状態では LD の符号が逆転して定性的にも合っていないことから、YbRh₂Si₂, YbCu₂Si₂

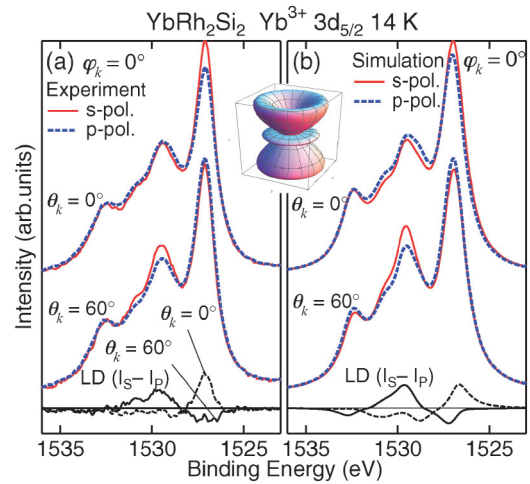


Fig. 5 (Color online) (a) Polarization-dependent Yb³⁺ $3d_{5/2}$ core-level HAXPES spectra of YbRh₂Si₂ at $\theta_k=0$ and 60° and their LDs, where the Shirley-type background has been subtracted from the raw spectra. The spectra are normalized by the Yb³⁺ $3d_{5/2}$ spectral weight. (b) Simulated polarization-dependent core-level photoemission spectra and their LDs [dashed (solid) line for $\theta_k=0^\circ$ (60°)] for the Yb³⁺ ion with the $|J_z|=3/2$ (Γ_7) ground state at the same geometrical configurations as those for the experiments. The inset shows the corresponding 4f charge spatial distribution in the initial state.

共に4f電子状態は Γ_7 対称性をもっていることがわかる。

[001] 方向の光電子スペクトルおよび LD だけでも原理的にはかなりの程度対称性について知見が得られ各 J_z 成分量を知ることができるが、電荷分布を決める結晶場基底状態を一意的に決定するには異なる2方向での測定が必須になる。そこで著者らは [001] 方向から 60° 傾いた方向に放出された「角度分解」光電子スペクトルも試料を回転して測定した。YbRh₂Si₂ についての結果を Fig. 5 (a) に示す。 $\theta_k=60^\circ, \varphi_k=0^\circ$ では $\theta_k=0^\circ$ のときと比べて LD が反転していることがわかる。著者らによる解析の結果、実験を最もよく再現するのは Fig. 5 (b) に示す $J_z = \mp 3/2$ の純状態を仮定した計算であることから、この物質の結晶場基底状態は $J_z = \mp 3/2$ の Γ_7 対称性であると結論づけた。他の測定から「 $J_z = \pm 1/2$ が支配的な Γ_6 状態か $J_z = \mp 3/2$ が支配的な Γ_7 状態」と推測されていた^{45,46)}が著者らの実験によりほぼ完全に決着をつけることができた、と言える。但し $J_z = \mp 3/2$ 純状態となっているかどうかは実験的には $\theta_k=60^\circ, \varphi_k=45^\circ$ でも測定が必要である。本実験は著者らにとって初期の実験でありまだ試料二軸回転機構が開発前だったことから $\theta_k=60^\circ, \varphi_k=45^\circ$ での測定を行っていない。

YbCu₂Si₂ についての実験結果を Fig. 6 (a) に示す。今度は YbRh₂Si₂ の時と異なり $\theta_k=60^\circ, \varphi_k=0^\circ$ で LD は $\theta_k=0^\circ$ の時よりも明らかに小さくなっているものの符号は反転していない。また、 $\theta_k=0^\circ$ での LD が $J_z = \mp 3/2$ 純状態を仮定した計算よりも大きいことから $J_z = \pm 5/2$ 状態も混じっていることがわかる。問題は「+で結合するか-で結合

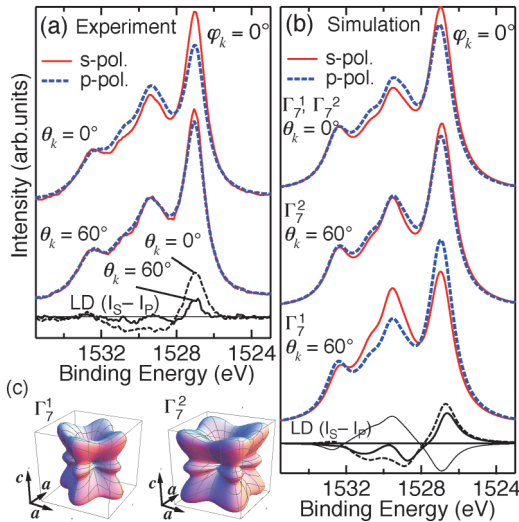


Fig. 6 (Color online) (a) Polarization-dependent Yb³⁺ 3d_{5/2} core-level HAXPES spectra of YbCu₂Si₂ at θ_k=0 and 60° and their LDs, where the Shirley-type background has been subtracted from the raw spectra. (b) Simulated polarization-dependent core-level photoemission spectra and their LDs at the same geometrical configurations as those for the experiments for the Yb³⁺ ion with the |Γ₇¹> and |Γ₇²> ground states with the |J_z = 3/2 (5/2) component of 87% (13%). LD at θ_k = 0° is represented by a dashed line, whereas that at θ_k = 60° for the |Γ₇¹> (|Γ₇²>) ground state is shown by a thin (thick) solid line. (c) 4f hole spatial distribution for the initial |Γ₇¹> and |Γ₇²> states.

するか」であり2つの実験配置 (θ_k = 0°および θ_k = 60°, φ_k = 0°)に対応する計算結果を **Fig. 6(b)**に示す。解析の結果、J_z = ±5/2 状態が13%, J_z = ∓3/2 状態が87%で「-に結合」した線形結合の Γ₇² 状態が最も実験を再現することがわかり、YbCu₂Si₂ の結晶場基底状態は

$$|\Gamma_7^2\rangle = -\sqrt{0.13}|\pm 5/2\rangle + \sqrt{0.87}|\mp 3/2\rangle \quad (11)$$

であると結論した。同じ成分比でも「+に結合」した Γ₇¹ 状態は **Fig. 6(b)**にもあるように2つの実験配置間でLDの符号が反転するので可能性として完全に排除できる。このように正方対称の Yb³⁺ 状態に対しては光電子観測方向を [001] から大きくずらした角度でのLD-HAXPESを行うことで結晶場基底状態を一意的に決定することが可能である。なお、**Fig. 6(b)**上段に示す計算結果のように [001] 方向のLDでは Γ₇¹ 状態と Γ₇² 状態の区別はつかない。その意味では [001] 方向のLD-HAXPESで得られる情報は正方対称の場合LD-XASで得られる情報と基本的に等価である(後述するように立方対称の場合はHAXPESではLDが生じるもののXASでは生じないという違いはある)。2つの状態が「+で結合するか-で結合するか」は、**Fig. 6(c)**に示すように電荷分布の形状そのものには影響を与えないが向きには大きく影響する。今回得た Γ₇² 対称性では4f電荷分布が近接のSiサイトを向きCuサイトを避

ける方向になっている。これはCu 3d軌道がこの物質では閉殻なのでCu 3d軌道と混成してもエネルギーの利得は少なく、Yb 4fホールがSi 4sp軌道と主に混成していることを示唆している。このように4f結晶場基底状態を一意的に決定することは、実際に生じている近接サイト・イオンの軌道との混成効果についても重要な情報を与えることになる。

本稿では詳細な説明を割愛するが、結晶場による4f単位分裂幅 Δ_i が室温程度以下の場合、試料の温度 T を変えると i 番目の励起状態にも exp{-Δ_i/(k_BT)}/[1+Σ_i exp{-Δ_i/(k_BT)}] の割合で占有が生じ光電子線二色性が変化する(これはLD-XASでも同様である¹⁸⁾)。実際著者らは YbCu₂Si₂ について14-300 K の範囲で温度変化測定を行なったところ温度上昇に伴いLDは小さくなった。これを計算と比較することで励起状態における対称性も含めた4f結晶場分裂状態を一定の精度で決定することにも成功している¹⁹⁾。原理的には他の実験結果を知らなくても結晶場分裂の大きさや励起状態対称性を本実験で決定することが可能である。ただ、分裂幅の精度は高いとは言えず、非弾性中性子散乱等の結果を見て分裂幅をあらかじめ知ってから対称性を決定するというのが現実的ではある。

4.2 立方晶 YbB₁₂ の内殻光電子線二色性

立方晶は結晶の中では対称性が高いと言えるが正方晶の特別な場合と考えることも可能である。実際、立方対称における Yb³⁺ 4f波動関数は式(7-10)に b = √7/12, c = 1/2 を代入して得られ、

$$|\Gamma_6\rangle = \sqrt{5/12}|\pm 7/2\rangle + \sqrt{7/12}|\mp 1/2\rangle, \quad (12)$$

$$|\Gamma_7\rangle = -\sqrt{3/2}|\pm 5/2\rangle + 1/2|\mp 3/2\rangle, \quad (13)$$

$$|\Gamma_8\rangle = \begin{cases} -\sqrt{7/12}|\pm 7/2\rangle + \sqrt{5/12}|\mp 1/2\rangle \\ 1/2|\pm 5/2\rangle + \sqrt{3/2}|\mp 3/2\rangle \end{cases} \quad (14)$$

と表される。正方晶における Γ₆¹, Γ₇² 状態がそれぞれ Γ₆, Γ₇ 状態に移行し、Γ₆², Γ₇¹ 状態が縮退して四重縮退した Γ₈ 状態を形成する。これだけだと何が異なるかわかりにくいのが **Fig. 7** で示すように電荷分布の向きが特徴的に異なる。Γ₆ 状態では [100] 方向に、Γ₇ 状態では [111] 方向に、Γ₈ 状態では [110] 方向にそれぞれ電荷が伸びている。正方晶における Γ₆¹, Γ₇² 状態は **Fig. 4(d)** を見ると係数をどう選んでもLDが消えることはないことが分かる。つまり立方晶でも Γ₆, Γ₇ 状態は(まだ測定例はないが)かなりLDが強いと予想される。これはLD-XASとは異なりLD-HAXPESでは光電子方向が新たな追加測定パラメータとなっているためである。よって立方晶でもLDが観測され結晶場基底状態を決定できるであろうと考え著者らは立方晶 YbB₁₂ の測定も行った。YbB₁₂ は高温では金属的だが低温では微小ギャップが開く近藤半導体として30年以上前から知られてきた⁴⁷⁾が、近年ではトポロジカル絶

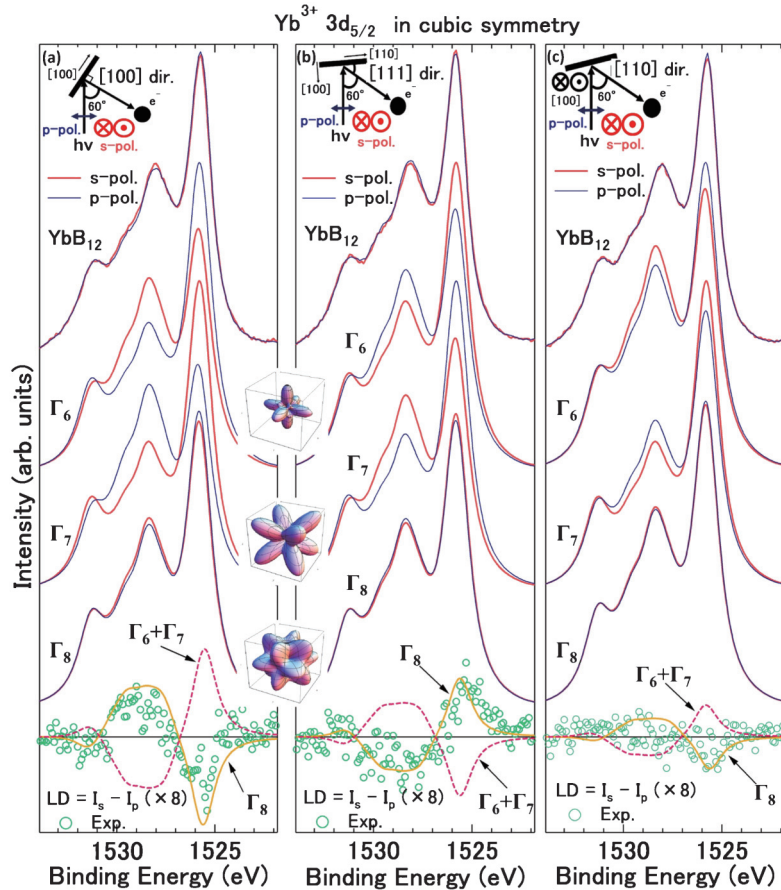


Fig. 7 (Color online) Polarization-dependent $\text{Yb}^{3+} 3d_{5/2}$ core-level HAXPES spectra and LDs (open circles) of YbB_{12} at $h\nu = 7.9 \text{ keV}$ compared with the simulated LDs for the CEF-split Γ_8 and $\Gamma_6 + \Gamma_7$ ground states along the (a) $[100]$ ($\theta_k = 0^\circ, \varphi_k = 0^\circ$), (b) $[111]$ ($\theta_k \simeq 55^\circ, \varphi_k = 45^\circ$) and (c) $[110]$ ($\theta_k = 45^\circ, \varphi_k = 0^\circ$) directions with the experimental geometry displayed in the upper panel of each figure. The simulated polarization-dependent core-level photoemission spectra for the Γ_6, Γ_7 and Γ_8 states are also shown together with the $4f$ charge distributions.

縁体の有力な候補物質としても注目を集めている⁴⁸⁾。これまでの研究から結晶場基底状態は四重縮退した Γ_8 状態が有力^{49,50)}とされてきたが決定的な実証結果に乏しかった。 Γ_6 状態と Γ_7 状態が偶然縮退により四重項を形成する可能性⁵¹⁾もあるからである。幾何学的には Yb イオンは B イオンが作る切頂八面体に囲まれており、 $\Gamma_6 + \Gamma_7$ による偶然縮退状態において電荷分布は切頂八面体の作る面の中心に向いている⁵²⁾ので偶然縮退の可能性も確かにある。

YbB_{12} の $[100]$, $[111]$, $[110]$ 方向における $\text{Yb}^{3+} 3d_{5/2}$ 内殻光電子スペクトルと線二色性を **Fig. 7** に示す^{20,21)}。この測定は二軸試料回転ステージ開発後に行い、 θ_k に加え方位角 φ_k も回転させることで可能になった同一試料表面による3方向での測定に成功した。試料温度は第一励起エネルギーよりも十分低温と思われる 9 K で行った。立方晶 Yb 化合物と比べるとかなり小さいが LD は観測されている。 $[100]$ 方向では結合エネルギー 1526 eV で負、 1529 eV 付近では正の LD になっている。これが $[111]$ 方向になると同一結合エネルギー領域で LD の符号は反転している。立方晶においては $[100]$ 方向と

$[111]$ 方向は互いに相補的な方向であり、全立体角で光電子スペクトルを積分すると LD は 0 になることを考えると $[100]$ 方向と $[111]$ 方向では LD の符号が反転して然るべきであり、この実験結果は artifact ではなく本質的な結果であると言える（最も低結合エネルギー側の LD は光電子ピークに伴うバックグラウンドの引き方で符号反転することはなく存外ロバストである）。よって著者らは立方晶系の測定では微小な LD について $[100]$ 方向と $[111]$ 方向で LD が反転しているかどうかで本質的な結果かどうかを判定している。

理論計算結果も **Fig. 7** に示すが、結晶場基底状態として Γ_8 状態を仮定した計算が定量的にも LD をよく再現していることがわかり、 $\Gamma_6 + \Gamma_7$ の偶然縮退状態は定性的に実験結果と矛盾している。よってこの結果は Γ_8 結晶場基底状態の直接的な証拠といえる。 $[110]$ 方向については LD 自身が観測されたとは言えないが、これさえも理論計算からは LD が大変小さく SN 比に埋もれかねない (Γ_8 状態を仮定した計算では実験の SN 比の範囲で矛盾しない) こと、さらに $\Gamma_6 + \Gamma_7$ の偶然縮退状態は実験と合わない結合

エネルギー領域がある点で Γ_8 結晶場基底状態であることを支持している。なお、理論計算で量的には $[100]$ 方向が最も LD が大きく $[111]$ 方向, $[110]$ 方向に行くにつれて LD が小さくなるのは等価な方向の数を考えれば理解できる。つまり、等価な $[100]$ 方向は 6 方向, $[111]$ 方向は 8 方向, $[110]$ 方向は 12 方向であり全方向で積分すれば LD は 0 になるはずなので等価な方向が少ないほど LD は大きくなりうるわけである。 $[110]$ 方向は B サイトが形成する切頂八面体で六角形面同士が共有する辺の中点に該当し、結果として取りうる電荷分布の中では最も B イオンに近い状態になっている。これは電子状態を結晶場モデルに基づいた局在モデルで考えてはいるが、本質的には異方的な混成効果が原因で $4f$ 準位が「結晶場分裂」していると思われる。このように、LD-HAXPES は立方晶系でも電荷分布の球対称からのずれを検出できることが分かり、結晶中の電子プローブとしての有効性が実証できた。

4.3 立方晶 Pr 化合物の内殻光電子線二色性

ここまで紹介してきた内殻光電子線二色性は Yb 化合物に対しての結果だが、Yb 系でなければ LD が観測されない原理的な理由はどこにもない。とすれば LD は $4f$ 電子状態がやはり局在的な他の希土類元素からなる化合物でも観測され、結晶場基底状態の決定等が可能はずである。

著者らはこのように考え他の希土類イオンにも手を広げてきた。ここでは立方晶 Pr 化合物で得た結果を紹介する。

結晶中では Pr イオンは殆どの場合 $3+$ イオンとして存在し $4f^2$ 電子配置となる。よって全軌道角運動量 $L=5$, 全スピン $S=1$ で全角運動量 $J=4$ の状態が最もエネルギーが低い。 $J=4$ の縮退度は 9 だが、立方晶のうち O_h , O あるいは T_d 対称下では $4f^2$ 状態は以下のように 4 準位に結晶場分裂する。

$$|\Gamma_1\rangle = \sqrt{5/24}|+4\rangle + \sqrt{7/12}|0\rangle + \sqrt{5/24}|-4\rangle, \quad (15)$$

$$|\Gamma_3\rangle = \begin{cases} \sqrt{7/24}|+4\rangle - \sqrt{5/12}|0\rangle + \sqrt{7/24}|-4\rangle \\ \sqrt{1/2}|+2\rangle + \sqrt{1/2}|-2\rangle \end{cases}, \quad (16)$$

$$|\Gamma_4\rangle = \begin{cases} \sqrt{1/8}|+3\rangle + \sqrt{7/8}|+1\rangle \\ \sqrt{1/2}|+4\rangle - \sqrt{1/2}|-4\rangle \end{cases}, \quad (17)$$

$$|\Gamma_5\rangle = \begin{cases} \sqrt{7/8}|+3\rangle - \sqrt{1/8}|+1\rangle \\ \sqrt{1/2}|+2\rangle - \sqrt{1/2}|-2\rangle \end{cases}. \quad (18)$$

ここでケット中の整数は J_z を表し、やはり J_z が 4 (または 8) 違う状態同士が混じりうるということが分かる。4 準位に分裂するが、このうち Γ_4 状態は単独では結晶場基底状態になり得ないことが理論的に証明されており⁵³⁾、基底状態として可能性があるのは Γ_1 , Γ_3 , Γ_5 対称性のいずれかである。 J_z の期待値を考えると予想がつくが Γ_1 状態は非

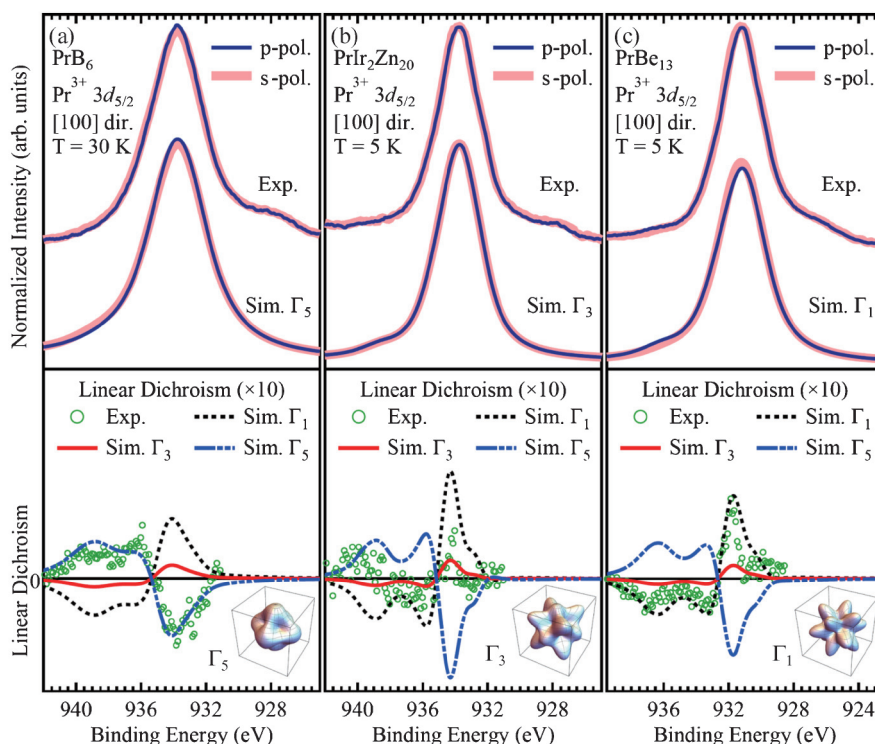


Fig. 8 (Color online) (a) Polarization-dependent Pr $3d_{5/2}$ core-level HAXPES spectra and LD of PrB_6 at $h\nu=7.9$ keV compared with the simulated ones for the CEF-split Γ_5 states in the $[100]$ direction. The experimental LD is displayed in the energy region of the normalization (931–940 eV). The simulated LDs assuming the Γ_3 and Γ_1 states are also shown in the lower panel. The Shirley-type background has been subtracted from the raw spectra. (b) Same as (a), but for $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$. (c) Same as (a), but for PrBe_{13} . The Pr^{3+} $4f^2$ charge distributions corresponding to those for the data are also shown in the lower panel.

磁性、 Γ_3 状態は非磁性だが電気四極子活性をもち、 Γ_5 状態は磁性と電気四極子活性の両方がある。よって低温でのマクロ物性測定から結晶場基底状態を推定可能だが、結晶場分裂が数十 K 程度に小さいと励起状態の対称性までが物性に影響を及ぼしうることもあり近年研究が盛んである。このような状況で、著者らはまずは立方晶 Pr 化合物で LD-HAXPES が結晶場基底状態観測を可能なことの実証を主な目的として測定を進めてきた。

3 つの異なる立方晶化合物 PrB_6 、 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ 、 PrBe_{13} に対する [100] 方向の Pr $3d_{5/2}$ 内殻光電子スペクトルと偏光依存性および LD を Fig. 8 に示す^{22,23}。測定温度はそれぞれ異なるが、いずれも結晶場分裂による第一励起エネルギーよりは小さく $4f$ 電子はそれぞれの系全てで結晶場基底状態にあると考えてよい。光電子スペクトル形状を一見するとどれも大きくは変わらないようにみえる。物質によってピーク結合エネルギーとピーク幅は異なる（この原因は今のところよく分からない）ものの 931–935 eV の範囲に単一的なピークをもつ主ピークとその右側低結合エネルギー側にある肩構造が主な構造である。主ピークの高結合エネルギー側にも小さいピークもしくは肩構造はあるものの少々認識しづらいと思われる。主ピーク構造は Pr^{3+} に対応した $3d^9 4f^2$ 光電子終状態であり低結合エネルギー側の肩構造は価電子・伝導電子との混成効果で現れる $3d^9 4f^3$ 光電子終状態に対応する。この混成効果による肩構造を通じて $4f$ 電子物性を議論する方法もあるが、本稿はそうではなく Pr^{3+} イオンの $3d^9 4f^2$ 光電子終状態による主ピークと認識しづらい高結合エネルギー（高 E_B ）側で構成される多重項構造の LD に焦点を当てる。なお主ピークも $3d^9 4f^2$ 多重項によって複数のピーク構造で形成されているが寿命幅によるローレンチアンで覆い隠された状態にある。

スペクトル同士の比較ではこのスケールだと認識は難しいが、s 偏光配置と p 偏光配置の Pr $3d$ スペクトルを $3d^9 4f^2$ 光電子終状態領域の範囲で規格化して差分をとると Fig. 8 下段に示すように有限の LD が得られる。 PrB_6 では主ピークは負、高 E_B 側は正の LD が観測された。しかし同様に規格化して得られた LD は PrBe_{13} では符号が反転して主ピークで正、高 E_B 側で負になっている。 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ ではかろうじて LD が観測というレベルの小ささだが主ピークで正、高 E_B 側は正負区別困難な LD を得た。そもそも $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ は Pr 濃度が 5% 未満で主ピークの数倍の強度でバックグラウンドがありさらに LD も小さいという測定者泣かせなところがある。

実験で得られたスペクトルおよび LD について、結晶場を考慮した Pr^{3+} イオンモデルでのスペクトルおよび LD を計算した結果も Fig. 8 に表示している。ここで Yb^{3+} イオンでは出番のなかった $4f-4f$ 電子間相互作用におけるスレーター積分については、2 次のスレーター積分は Cowan のコードで計算して得られた値から 60% に減少さ

せた値、4 次および 6 次のスレーター積分はイオンに対する古い実験をもとに得られている 2 次の積分値との比⁵⁴) を用いてスペクトル計算を行った。なお計算でピーク幅は光電子スペクトルを再現するように変化させた。よって対応する物質ごとに LD が同じ対称性を仮定した計算でも形状が異なるように見えるが、本質的な問題ではない。 PrB_6 で見られた主ピークで負、高 E_B 側で正の LD を計算で再現できるのは Γ_5 結晶場基底状態を仮定した場合だけであり、この計算は同時に LD の大きさも実験結果をよく再現している。よって PrB_6 は Γ_5 基底と結論できる。これに対して PrBe_{13} は Γ_1 結晶場基底状態を仮定した計算で LD の符号と大きさが定量的に再現されるため、これも Γ_1 基底と結論できる。これに対して $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ での LD は Γ_5 基底、 Γ_3 基底、 Γ_1 基底のなかでは Γ_3 基底を仮定した計算結果にもっとも近い。定性的には Γ_3 基底と Γ_1 基底での LD は類似しているが前者は量的には小さい。 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ 単独での結果だけでは結論づけることに勇気があるものの他の系と比較すれば確かに Γ_3 基底ではないかと言うことはできる。なお主ピーク構造が複数ピークで構成されることは主ピークの LD の理論計算結果が単純なピークではなくもっとも低結合エネルギー側に肩構造があることから理解できる。それぞれの結晶場基底状態に対応する電荷分布も Fig. 8 下段に示すが、 Γ_5 基底では x, y, z 軸上に頂点をもち辺にも「梁」があるような正八面体形状、 Γ_3 基底では [100] 方向と [111] 方向の両方に伸びた電荷分布、 Γ_1 基底では [110] 方向に伸びた電荷分布となっている。 Yb^{3+} 系 (Fig. 7) で見られたように [100] 方向の電荷分布と [111] 方向の電荷分布では LD が相殺されやすい傾向にある。よって両方に伸びた Γ_3 対称性では相対的に LD が小さいことが理解でき実際理論計算でもそうになっていることが分かる。

ここで得られた結果は各物質のマクロ測定からの予測と一致している。 PrB_6 は 10 K 以下で逐次反強磁性秩序を示す⁵⁵) ことから Γ_5 基底が、 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ では磁性転移はないものの 1 K 以下で反強電気四極子転移が見られる^{56,57}) ことから Γ_3 基底が、 PrBe_{13} は室温から 0.45 K までの範囲で磁性転移も四極子転移も見られない⁵⁸) ことから Γ_1 基底がそれぞれ有力とされてきた。著者らの実験結果は言わばこれらを追認する結果ではあるが、LD-HAXPES が立方晶 Pr 化合物でも適用可能であることを実証したという意味合いもある。

立方晶においては内殻 HAXPES で LD が生じる条件として d 軌道励起であることを示したが、希土類イオンの場合 $4d$ 内殻光電子スペクトルでも LD が生じることになる。著者らは Fig. 9 に示すように実際に PrB_6 の Pr $4d$ 内殻光電子スペクトルでも LD の観測に成功した²²)。理論計算でも $3d_{5/2}$ 内殻 HAXPES の時と同様に Γ_5 基底を仮定したシミュレーションで実験結果をよく再現でき、この系の結晶場基底状態は Γ_5 対称性であることが分かる。なお

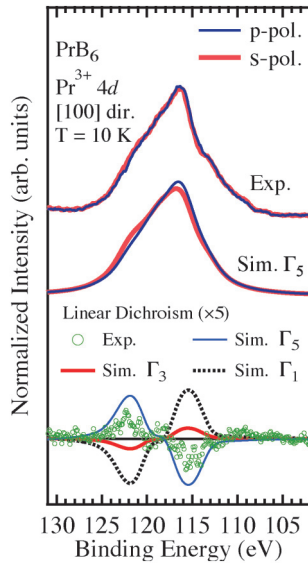


Fig. 9 (Color online) Polarization-dependent Pr 4d core-level HAXPES spectra and LD of PrB₆ compared with the simulated ones for the Γ_5 state in the [100] direction. Simulated LDs assuming the Γ_3 and Γ_1 states are also shown in the lower panel.

4d-4f間のスレーター積分については、Cowanのコードで計算して得られた値から80%に減少させた値をスペクトル計算に用いている。4d内殻励起の場合、4d-4f軌道間クーロン/交換相互作用に現れる高次のスレーター積分が、両者の主量子数が等しいために3d-4f軌道間のそれよりも大きくなることによって115 eV付近の主ピークに加えて122 eV付近に終状態多重項が肩構造として観測され、LDもわかりやすくなっている。この点ではPr化合物では3d内殻励起よりも4d内殻励起の方が多重項構造およびLDを観測しやすい。但し、化合物の場合110-120 eVのPr 4d内殻準位は化合物を形成する他元素の内殻準位が近くにあることも多いこと（少なくともFig. 9に示す範囲プラスアルファの結合エネルギー領域内に他の内殻準位があると定量的に信頼できるLD観測は困難になる）、および光イオン化断面積はHAXPES領域で3d内殻励起のそれと比べて数分の1に減少する³⁵⁾ことから実用的な測定可能な物質は限定される（悲しいことにPrIr₂Zn₂₀ではバックグラウンドが相対的に強すぎて $h\nu = 7.9$ keVのHAXPESではピークすら観測できなかった²²⁾）。

4.4 正方晶 CeCu₂Ge₂の内殻光電子線二色性

最後に正方晶Ce化合物に対するLD-HAXPESの結果を紹介する。Ce³⁺イオンは4f¹電子配置となりYb³⁺のそれと比較して電子・ホール対称性をなすが4f電子による全角運動量 J は異なり $J = 5/2$ である。そのため正方対称下の結晶場分裂も異なり、下記のようにクラマース二重項による3準位に分裂する。

$$|\Gamma_6\rangle = |J_z = \pm 1/2\rangle, \quad (19)$$

$$|\Gamma_7^1\rangle = \alpha|\pm 5/2\rangle - \sqrt{1-\alpha^2}|\mp 3/2\rangle, \quad (20)$$

$$|\Gamma_7^2\rangle = \sqrt{1-\alpha^2}|\pm 5/2\rangle + \alpha|\mp 3/2\rangle. \quad (21)$$

ここで $-1 \leq \alpha \leq 1$ であり、 Γ_7 状態のうちエネルギーの低い方を Γ_7^1 と定義する。よって取りうる結晶場基底状態は Γ_6 状態もしくは Γ_7^1 状態である。ただし Γ_7^1 状態において電荷分布の向きは α の符号で変わる。また、 $J = 5/2$ なので $J_z = \pm 5/2$ 純状態における電荷分布は ab 面に広がった2次元的なパンケーキ状になることから、 $|\alpha|$ の大小によって電荷分布の次元性も変化する。この点も、Yb³⁺の Γ_7 状態とは異なる。 $J = 7/2$ のときは2次元的なパンケーキ状の電荷分布になるのは Γ_6 対称性に属する $J_z = \pm 7/2$ 純状態であり、 $J_z = \pm 5/2$ 純状態のそれは多かれ少なかれ3次元性がある（Fig. 4(d)参照）。

正方晶CeCu₂Ge₂は先に紹介したYbT₂Si₂ (T=Cu, Rh)と同じくTrCr₂Si₂型結晶構造である。Ceイオンにとっての最近接元素はCeイオンを中心にした単位胞のつくる直方体の側面同士が共有する辺上にあるGeイオンである。よって $\alpha > 0$ でCeイオンからGeイオンの方向に電荷分布が伸びたとき“ Σ -type” Γ_7 状態、 $\alpha < 0$ になって電荷分布が Σ -typeのそれから c 軸を回転軸として ab 面内で45°回転した状態（このとき電荷分布はCuイオンの方を向いている）を“ Π -type” Γ_7 状態とよぶことにする。この物質は重い電子系超伝導体CeCu₂Si₂³⁾からSiサイトをGeで置換した系でもあるが常圧では超伝導ではなく低温で反強磁性秩序を起こす⁵⁹⁾。しかし加圧して7.6 GPa以上で超伝導になるだけではなくさらに加圧して12 GPa付近で転移温度が上昇することから^{60,61)}、非従来型超伝導において有力な発現機構であるスピン揺らぎとは異なる超伝導発現機構の可能性も議論されている^{62,63)}。

著者らが測定したCeCu₂Ge₂の常磁性相10 KにおけるCe 3d_{5/2}内殻光電子スペクトルの偏光依存性および方位角 ϕ_k 依存性をFig. 10に示す。この測定温度ではCe 4f電子は結晶場基底状態にあると考えてよい。なお、この系についてはLD-HAXPESに先立ってLD-XASを行うことで $|\alpha| \simeq \sqrt{0.45}$ を得た²⁶⁾。よってこの光電子スペクトルは光電子放出方向を[001]から55°傾いた $\theta_k = 55^\circ$ であり、Fig. 10で比較に用いている正方対称下のCe³⁺イオンに対する理論計算結果は $\alpha = \pm\sqrt{0.45}$ のものである。スペクトル構造そのものは単一ピーク的なもののピーク結合エネルギーが偏光配置でわずかにずれているので有限のLDが生じていることが内殻光電子スペクトルの比較だけで分かる。但し、前述の正方晶Yb系の理論計算で見られたような $\phi_k = 0^\circ$ と45°でのLDの明瞭な符号反転は実験・計算共に生じておらず、Ce系とYb系では[001]方向から大きくはずれた放出角度におけるLDの傾向が定性的に異なることが分かる。

一意的な α の決定、つまり4f電荷分布の向きを決定す

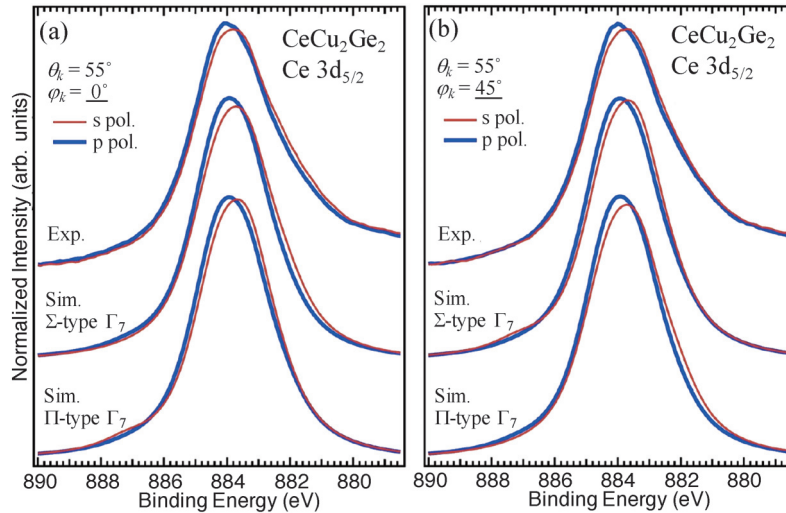


Fig. 10 (Color online) Linearly polarized Ce $3d_{5/2}$ core-level HAXPES spectra of CeCu_2Ge_2 at 10 K in the paramagnetic phase recorded by the s- and p-polarization photons together with the spectral simulations assuming the Σ -type Γ_7 and Π -type Γ_7 ground states for the $\varphi_k =$ (a) 0° and (b) 45° configurations with $\theta_k = 55^\circ$.

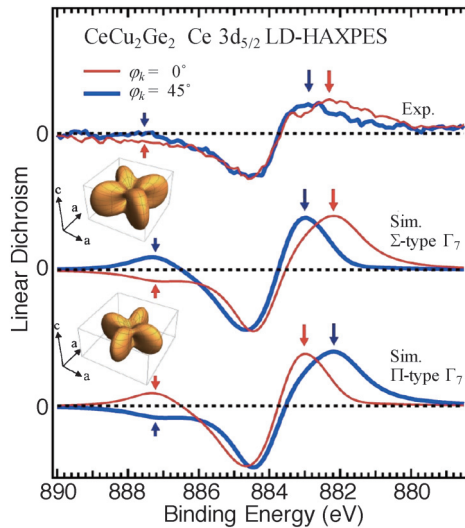


Fig. 11 (Color online) φ_k dependence of LD in the Ce $3d_{5/2}$ core-level HAXPES with $\theta_k = 55^\circ$ compared with the simulated ones assuming the Σ -type Γ_7 and Π -type Γ_7 ground states.

るには得られた LD の φ_k 依存性を詳細に比較する必要があり、それを **Fig. 11** に示す。これを見ると、実験で得られた LD は結合エネルギー 883.5 eV 以下の領域に生じる正の LD は $\varphi_k = 0^\circ$ の方がより低結合エネルギー側に広がり、LD の正のピークも低結合エネルギー側にある。884.5 eV 付近の大きな負の LD は $\varphi_k = 0^\circ$ と 45° で明瞭な差は見られないものの相対的にスペクトルウェイトの小さい肩構造として $3d^9 4f^1$ 終状態多重項成分が生じる 887 eV 付近では $\varphi_k = 0^\circ$ の方が負の方向に大きめの LD が生じている。結晶場中イオン模型で得られる Σ -type と Π -type Γ_7 状態の違いは ab 面内での回転による電荷分布の向きのみであり、電荷分布の形状自身は等しい。よって両者での LD の

φ_k 依存性は互いに入れ子の関係になる。実験で得られた φ_k 依存性の特徴をよく再現する LD の組は Σ -type Γ_7 状態のそれであり、よって CeCu_2Ge_2 の結晶場基底状態は

$$|\Sigma\text{-type } \Gamma_7\rangle = \sqrt{0.45} | \pm 5/2 \rangle - \sqrt{0.55} | \mp 3/2 \rangle \quad (22)$$

であることが分かる。また、符号の違いは反映されないがこの状態を仮定した帯磁率の温度依存性の計算結果は実験結果を再現することも確認できており、信頼性も担保した結果と思われる。この結晶構造を持つ Ce 化合物で圧力誘起を含めた超伝導性を有する物質は他にもある一方で、超伝導性のない物質もある。今後、これらについて系統的に測定を進めて α の系統性をみれば超伝導性の鍵となるのは $|\alpha|$ (電荷分布の次元性) なのか α の符号 (電荷分布の向き) なのかあるいは両方なのかを判明するのではないかと予想できる。

5. まとめと今後の展望

ここまで多くの紙面を割いて LD-HAXPES の実験技術・理論的定式化および希土類強相関 $4f$ 電子系 Ce, Pr, Yb 化合物に適用して得られた知見を紹介した。内殻光電子分光では内殻励起の寿命幅が結晶場分裂よりもはるかに大きく、通常エネルギー分析で準位を分離できるわけではない。しかし量子力学の帰結、あえて言うなら「準位と対称性がエンタングルし異なる状態間は量子力学的に直交している」ことを利用すれば測定エネルギー分解能よりも遙かに小さい分裂を実験的に区別できることが LD-HAXPES で示されたと言える。また、従来の内殻光電子分光では励起光を「エネルギーを運んでくる粒子」としてしか扱っていなかったところ、偏光性が極めて重要な役割を果

たすことで放射光の性質を生かした研究手法を開発できたように思う。

本稿によって、本手法が希土類化合物であれば元素によらず広く適用可能であることが読者にご理解いただけたことを願う。ここで紹介した以外にも本手法は立方晶 ErCo_2 ⁶⁴⁾ や価数揺動ながら常圧下で量子臨界現象・超伝導を示す $\beta\text{-YbAlB}_4$ ⁶⁵⁾ でも適用され異方的軌道対称性について重要な情報が得られている。今後、さらに他希土類元素への適用や結晶場分裂が小さいことで励起状態対称性も温度変化による相転移や秩序状態の発現に影響を与えるような系に対しても本手法を展開することで強相関低温電子物性解明に寄与していきたい。

LD-HAPXES とほぼ同種の情報が得られる放射光を用いた実験手法としては非共鳴条件下での非弾性 X 線散乱 (Non-resonant inelastic x-ray scattering, NIXS) の偏光依存性があり、こちらも 2010 年代に L. H. Tjeng らのグループが精力的に展開しており海外で発展してきた⁶⁶⁻⁶⁸⁾。強相関電子系の物理でも現実の系における軌道分極あるいは軌道の自由度の重要性が指摘されて久しい感もある。ようやくという用語があるかもしれないが、エネルギー分析を主としてエネルギー分解能の向上が発展の鍵となってきた電子分光も新たなフェーズに入り、従来の XMCD や回折だけではなく LD-HAXPES も含めた電子分光の線二色性でも軌道対称性の直接的な観測が視野に入ってきたと言えるかもしれない。

謝辞

本稿で紹介した研究成果は東谷篤志、玉作賢治、山崎篤志、門野利治、田中新、矢橋牧名、石川哲也、久我健太郎、木須孝幸、斎藤祐児、森健雄、山神光平、中谷泰博、荒谷秀和、藤岡修平、川田萌樹各氏との共同研究によるものであり感謝したい。また、希土類化合物の純良単結晶試料は海老原孝雄、伊賀文俊、大貫惇陸、國井暁、松本圭介、鬼丸孝博、高島敏郎、日高宏之、柳澤達也、網塚浩各氏より提供いただいて内殻光電子スペクトルを得ることができた。SPring-8 BL19LXU での LD-HAXPES は文部科学省新学術領域研究“J-Physics”(JP16H01074, JP18H04317)、日本学術振興会科学研究助成事業 基盤研究 (B・C) (JP16H04014, JP18K03512) の支援をうけ、SPring-8 理研 BL ビームタイム (Proposal Nos. 20130061, 20140038, 20150043, 20160034, 20170043, 20180026, 20190031) および JASRI 課題 (Proposal Nos. 2014A1149, 2014B1305) で実施した。また、中田 (金井) 惟奈、濱本論は特別研究員として日本学術振興会から支援を受けた。

付録 A. 内殻光電子スペクトルにおける多重項構造の起源

本稿で紹介した光電子スペクトルと線二色性の理論計算

では結晶場中に置かれた希土類イオンからの光電子放出を考えているので原子番号 Z の局在イオンにおける多電子系のハミルトニアン \mathcal{H}_e は

$$\mathcal{H}_e = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i V_{\text{CEF}}(\vec{r}_i) \quad (23)$$

と書ける。但しスピン軌道相互作用は多重項構造の起源を議論する上で本質的な影響を与えないのでここでは無視した。ここで m_e は電子質量、 \vec{r}_i, \vec{r}_j は各電子の座標であり $r_i = |\vec{r}_i|$ である。右辺第 1 項は各電子の運動エネルギーと局在イオン原子核のポテンシャルを表し水素様原子・イオンの原子軌道 (波動関数) を与える。第 2 項は電子間クーロン相互作用を表し、これが電子相関 (さらに言うとハートリー・フォック近似を超えた扱い) の原因になる。第 3 項は周りのイオン (配位子) が作る結晶場ポテンシャルであるが、 $4f$ 電子系では他の項に比べて小さく最後に摂動として扱う。

電子が N 個 (イオンの価数としては $Z-N$) あるときはこのハミルトニアンの解として「エネルギー準位の低い原子軌道から電子を下から占有させて詰めた状態」が考えられ、その波動関数は占有された原子軌道の一電子波動関数で構成されるスレーター行列式 (これでパウリの排他律が満たされる) で表すことが可能である。しかし、このスレーター行列式は一般に式 (23) から結晶場ポテンシャルを無視した多電子系ハミルトニアンの固有状態ではない。最も簡単な例として $2p$ 軌道に電子が 2 個詰まった $1s^2 2s^2 2p^2$ 電子配置を考えると、例えば磁気量子数 0 の $2p_z$ 軌道に上向き・下向きスピン電子が両方詰まった状態は電子間クーロン相互作用によって固有状態とならない。これは、異なる (単純にイメージしうる) 電子配置を表すスレーター行列式によるハミルトニアンの非対角項

$$\iiint \iiint \phi_{nlm_1}^*(\vec{r}_i) \phi_{nlm_2}^*(\vec{r}_j) \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \phi_{nlm_3}(\vec{r}_i) \phi_{nlm_4}(\vec{r}_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (24)$$

が $m_1 + m_2 = m_3 + m_4$ のとき 0 ではないからである。ここで $\phi_{nlm_i}(\vec{r})$ は主量子数 n 、軌道量子数 l 、磁気量子数 m_i をもつ多電子系水素様原子における一電子波動関数 ($\phi_{nlm_i}^*(\vec{r})$ はその複素共役) である。また、電子間クーロン相互作用は磁気量子数 (m, m') の組み合わせによっても変化するので、もともと $6! / ((6-2)! 2!) = 15$ 通りあった $1s^2 2s^2 2p^2$ 電子配置のエネルギー準位は 3 つに分裂する⁶⁹⁾。これを多重項分裂とよぶ。多電子系においてもスピン軌道相互作用がなければ全軌道角運動量 L 、全スピン角運動量 S は良い量子数なので多重項状態は L, S で指定され、その場合縮退度は $(2L+1)(2S+1)$ である。基底状態は、い

わゆるフント則に従って S が最大となる配置のなかで L が最大となる状態が経験的に該当する。4f 軌道が不完全殻となる希土類イオンではさらにスピン軌道相互作用が加わり良い量子数となるのは全角運動量 J であるが、基底状態を含む多電子固有状態は L, S, J で指定され $J = |L - S|$ (for less than half) もしくは $L + S$ (for more than half) である⁷⁰⁾。希土類イオンにおける結晶場ポテンシャルは、本文第4節でも述べたように J, J_z による Stevens の等価演算子法によって記述される³⁹⁾。この方法はスピン軌道分裂が結晶場分裂と同程度の ~ 400 K になってしまう 4f⁶ 配置 (Sm²⁺, Eu³⁺) を除いて有効である。なお、式 (24) の積分は球面調和関数の積の積分 (解析的に計算可能, Gaunt 係数ともよぶ) とスレーター積分で記述することができる⁷¹⁾。高次のスレーター積分による成分は古典電磁気学で言えばクーロンポテンシャルの多重極展開に対応するが、球面調和関数の性質から f 軌道電子同士の場合 6 次のスレーター積分まで考慮する必要がある。なお、経験的なフント則よりも電子同士のスピンが揃うことによる動径波動関数の変化の方が多重項のエネルギーに影響を与えうる⁷²⁾ もの、そこまで考慮した計算は希土類イオンのような Z の大きい多電子系に対しては今でも困難である。

さて、内殻光電子過程を考える時にも始状態は低温では基底多重項のみを考え、その状態を本文中で記述したように $|E_i(N)\rangle$ とする。これが Yb³⁺ イオンであれば 3d¹⁰4f¹³ 電子配置の固有状態である。ここで 3d 内殻光電子分光を行うと終状態は 3d⁹4f¹³ 電子配置であるが、この $N-1$ 電子系もやはり式 (23) で表されるハミルトニアンに従って記述される。しかし、一般に始状態 $|E_i(N)\rangle$ から内殻電子を 1 個取り除いた $N-1$ 電子状態 $a_{i_c} |E_i(N)\rangle$ は $N-1$ 電子系の固有状態ではなく、固有状態の線形結合で表される。光電子スペクトルにおけるピークは終状態の固有エネルギーを反映するため、内殻光電子スペクトルに (内殻スピン軌道分裂以外の) 複数のピーク構造が現われる。また、同じ内殻軌道でも異なる磁気量子数・スピン量子数を持つ電子を励起すると内殻ホール-外殻電子間のクーロン引力が異なるため終状態のエネルギーも異なる。これらによって生じる複数ピーク構造を多重項構造とよぶ。この内殻光電子分光における多重項分裂の原因は、もとを正せば電子間クーロン相互作用および交換相互作用が磁気量子数の組み合わせで異なる (著者らはよく「電子間クーロン/交換相互作用の異方性」とよんでいる) ことにある。よって不完全外殻の電子がバンドを形成して磁気量子数が良い量子数ではなくなると内殻ホール-外殻電子間のクーロン引力は平均化され単一ピーク構造に収斂していく。また同時に外殻軌道電子が遍歴性を有することでクーロン引力は減少する。但しクーロン引力が完全に無くなるわけではない。あくまでクーロン引力は減少かつ平均化という過程なので、外殻電子数が異なる = 価数が異なるサイトの

内殻光電子ピークエネルギーは異なることから「高価数イオンサイトの内殻光電子スペクトルのピーク位置が高結合エネルギー側に現れる」ことになる。

以上の議論は結晶場ポテンシャル $V_{\text{CEF}}(\vec{r})$ が無くとも生じることである。また、 $V_{\text{CEF}}(\vec{r})$ は他の項と比べて (4f 電子系においてはスピン軌道相互作用よりも小さく) 無視できるスケールであり、多重項ピークの結合エネルギーには殆ど影響を与えない。また、多重項構造はイオン内効果であることは明らかなので、多重項構造の相対的な強度は結晶中でも周りの影響は微小と思込まれて来た。それゆえにこのような研究が可能であることが著者らによる「発見」まで知られていなかったと思われる。実験的にも s 偏光配置での内殻光電子スペクトル測定は p 偏光配置でのそれに比べて強度が数分の 1 になり時間がかかるだけとなれば、単結晶で LD が得られると知っていなければ普通は行わない測定だったのは仕方がないと思われる。

付録 B. 内殻光電子放出における遷移行列要素

本稿で紹介した光電子スペクトルと線二色性の理論計算では結晶場中に置かれた局在イオンからの光電子放出を考えている。遷移行列要素を扱う範囲では結晶場ポテンシャルの効果は小さく事実上無視できる。すると光学遷移において電子のスピンは保存されるのでスピン波動関数を露わに考える必要はなく、量子数の組 λ_c をもつ内殻電子の一電子波動関数は動径方向と角度方向に分離可能な原子軌道

$$\phi_{\lambda_c}(\vec{r}) = R_{n,l_c}(r) Y_{l_c}^{m_c}(\theta, \varphi) \quad (25)$$

で表すことができる。ここで $R_{n,l_c}(r)$ は動径方向の波動関数、 $Y_{l_c}^{m_c}(\theta, \varphi)$ は球面調和関数である。終状態においては励起後の波数 $k = |\vec{k}|$ 、運動エネルギー $\hbar^2 k^2 / (2m_e)$ (付録 A. を読み飛ばした方のために言及すると m_e は電子質量) の光電子波動関数を部分波展開

$$\phi_k(\vec{r}) = 4\pi \sum_{l', m'} i^{l'} e^{-i\delta_{l'}} Y_{l'}^{m'}(\theta_k, \varphi_k) R_{kl'}(r) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi), \quad (26)$$

で表すことが可能である^{37,38)}。ここで i は虚数単位、 $\delta_{l'}$ は l' 波成分の位相シフト、 $R_{kl'}(r)$ は連続的な固有エネルギー $\hbar^2 k^2 / (2m_e)$ をもつ l' 波成分の動径方向の関数である。遷移行列要素 M_{λ_c} は

$$M_{\lambda_c} = \iiint \phi_k^*(\vec{r}) (e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \vec{e}\cdot\vec{p}) \phi_{\lambda_c}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (27)$$

(\vec{q} は励起光の運動量 (厳密には波数)、 $\vec{p} = -i\hbar\nabla$) となるので電気双極子遷移の範囲 ($\vec{q} \approx 0$) では式 (25), (26) を

式(27)に代入して

$$M_{l_c} \propto \sum_{l=l_c \pm 1, m'} (-i)^{l'} e^{i\delta_r} Y_{l'}^{m'}(\theta_k, \phi_k) P(n_c l_c \rightarrow k l') \\ \times \iint Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) (\vec{e} \cdot \hat{r}) Y_{l_c}^{m_c}(\theta, \varphi) d\Omega, \quad (28)$$

$$P(n_c l_c \rightarrow k l') \propto \int R_{k l'}(r) R_{n_c l_c}(r) r^3 dr, \quad (29)$$

を得る。ここで、本文中で仮定した「内殻光電子過程では $l_c \rightarrow l_c + 1$ 遷移が支配的で $l_c \rightarrow l_c - 1$ 遷移の効果を無視可能」を適用すれば、位相シフトの影響はなくなり、動径方向の積分式(29)も θ_k, ϕ_k 依存性に影響を与えない定数として扱えるので、式(5), (6)が得られる。この仮定は光電子の運動エネルギーが十分高ければ成り立ち、HAXPESではその要件を満たす。

参考文献

- 1) C. T. Chen, L. H. Tjeng, J. Kwo, H. L. Kao, P. Rudolf, F. Sette and R. M. Fleming: Phys. Rev. Lett. **68**, 2543 (1992).
- 2) A. Sekiyama, A. Fujimori, S. Aonuma and R. Kato: Phys. Rev. B **56**, 9937 (1997).
- 3) F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz and H. Schäfer: Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979).
- 4) R. Settai, T. Takeuchi and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 051003 (2007).
- 5) S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Machida, T. Tayama, T. Sakakibara, Y. Karaki, H. Ishimoto, S. Yonezawa, Y. Maeno, E. Pearson, G. G. Lonzarich, L. Balicas, H. Lee and Z. Fisk: Nat. Phys. **4**, 603 (2008).
- 6) T. Takeuchi, A. Thamizhavel, T. Okubo, M. Yamada, N. Nakamura, T. Yamamoto, Y. Inada, K. Sugiyama, A. Galatanu, E. Yamamoto, K. Kindo, T. Ebihara and Y. Ōnuki: Phys. Rev. B **67**, 064403 (2003).
- 7) K. Hanzawa and T. Kasuya: J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 1809 (1984).
- 8) A. Yatskar, W. P. Beyermann, R. Movshovich and P. C. Canfield: Phys. Rev. Lett. **77**, 3637 (1996).
- 9) D. Aoki, Y. Katayama, R. Settai, Y. Inada, Y. Ōnuki, H. Harima and Z. Kletowski: J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 3988 (1997).
- 10) H. Yamauchi, H. Onodera, K. Ohoyama, T. Onimaru, M. Kosaka, M. Ohashi and Y. Yamaguchi: J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2057 (1999).
- 11) T. Onimaru and H. Kusunose: J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 082002 (2016).
- 12) E. Zirngiebl, B. Hillebrands, S. Blumenröder, G. Güntherodt, M. Loewenhaupt, J. M. Carpenter, K. Winzer and Z. Fisk: Phys. Rev. B **30**, 4052 (1984).
- 13) P. Hansmann, A. Severing, Z. Hu, M. W. Haverkort, C. F. Chang, S. Klein, A. Tanaka, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, B. Fåk, P. Lejay and L. H. Tjeng: Phys. Rev. Lett. **100**, 066405 (2008).
- 14) T. Willers, J. C. Cezar, N. B. Brookes, Z. Hu, F. Strigari, P. Körner, N. Hollmann, D. Schmitz, A. Bianchi, Z. Fisk, A. Tanaka, L. H. Tjeng and A. Severing: Phys. Rev. Lett. **107**, 236402 (2011).
- 15) T. Willers, D. T. Adroja, B. D. Rainford, Z. Hu, N. Hollmann, P. O. Körner, Y.-Y. Chin, D. Schmitz, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, K. J. McClellan, D. Byler, C. Geibel, F. Steglich, H. Aoki, P. Lejay, A. Tanaka, L. H. Tjeng and A. Severing: Phys. Rev. B **85**, 035117 (2012).
- 16) F. Strigari, T. Willers, Y. Muro, K. Yutani, T. Takabatake, Z. Hu, C.-Y. Kuo, Y.-Y. Chin, H.-J. Lin, T. W. Pi, C. T. Chen, E. Weschke, E. Schierle, A. Tanaka, M. W. Haverkort, L. H. Tjeng and A. Severing: Phys. Rev. B **87**, 125119 (2013).
- 17) T. Willers, F. Strigari, Z. Hu, V. Sessi, N. B. Brookes, E. D. Bauer, J. L. Sarro, J. D. Thompson, A. Tanaka, S. Wirth, L. H. Tjeng and A. Severing: Proc. Natl. Acad. Sci. USA **112**, 2384 (2015).
- 18) Y. Saitoh, H. Fujiwara, T. Yamaguchi, Y. Nakatani, T. Mori, H. Fuchimoto, T. Kiss, A. Yasui, J. Miyawaki, S. Imada, H. Yamagami, T. Ebihara and A. Sekiyama: J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 114713 (2016).
- 19) T. Mori, S. Kitayama, Y. Kanai, S. Naimen, H. Fujiwara, A. Higashiya, K. Tamasaku, A. Tanaka, K. Terashima, S. Imada, A. Yasui, Y. Saitoh, K. Yamagami, K. Yano, T. Matsumoto, T. Kiss, M. Yabashi, T. Ishikawa, S. Suga, Y. Ōnuki, T. Ebihara and A. Sekiyama: J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 123702 (2014).
- 20) Y. Kanai, T. Mori, S. Naimen, K. Yamagami, H. Fujiwara, A. Higashiya, T. Kadono, S. Imada, T. Kiss, A. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, F. Iga and A. Sekiyama: J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 073705 (2015).
- 21) Y. Kanai, T. Mori, S. Naimen, K. Yamagami, S. Kitayama, H. Fujiwara, A. Higashiya, T. Kadono, S. Imada, T. Kiss, A. Tanaka, T. Muro, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, F. Iga, T. Ebihara, F. Honda, Y. Onuki and A. Sekiyama: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **220**, 61 (2017).
- 22) S. Hamamoto, S. Fujioka, Y. Kanai, K. Yamagami, T. Nakatani, K. Nakagawa, H. Fujiwara, T. Kiss, A. Higashiya, A. Yamasaki, T. Kadono, S. Imada, A. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, K. T. Matsumoto, T. Onimaru, T. Takabatake and A. Sekiyama: J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 123703 (2017).
- 23) S. Hamamoto, Y. Kanai, S. Fujioka, Y. Nakatani, H. Fujiwara, K. Kuga, T. Kiss, A. Higashiya, S. Imada, A. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, H. Hidaka, T. Yanagisawa, H. Amitsuka, K. T. Matsumoto, T. Onimaru, T. Takabatake and A. Sekiyama: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **238**, 146885 (2020).
- 24) H. Fujiwara, S. Naimen, A. Higashiya, Y. Kanai, H. Yomosa, K. Yamagami, T. Kiss, T. Kadono, S. Imada, A. Yamasaki, K. Takase, S. Otsuka, T. Shimizu, S. Shingubara, S. Suga, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa and A. Sekiyama: J. Synchrotron Rad. **23**, 735 (2016).
- 25) A. Sekiyama, Y. Kanai, A. Tanaka and S. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 013706 (2019).
- 26) H. Aratani, Y. Nakatani, H. Fujiwara, M. Kawada, Y. Kanai, K. Yamagami, S. Fujioka, S. Hamamoto, K. Kuga, T. Kiss, A. Yamasaki, A. Higashiya, T. Kadono, S. Imada, A. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, A. Yasui, Y. Saitoh, Y. Narumi, K. Kindo, T. Ebihara and A. Sekiyama: Phys. Rev. B **98**, 121113(R) (2018).
- 27) E. Weschke, C. Laubschat, T. Simmons, M. Domke, O. Strebel and G. Kaindl: Phys. Rev. B **44**, 8304 (1991).
- 28) A. Sekiyama, T. Iwasaki, K. Matsuda, Y. Saitoh, Y. Onuki and S. Suga: Nature **403**, 396 (2000).
- 29) 関山 明: 放射光 **16**, 159 (2003).
- 30) A. Sekiyama: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **208**, 100 (2016).

- 31) 日本放射光学会：改訂版 放射光ビームライン光学技術入門 ～はじめて放射光を使う利用者のために～ (学術研究出版, 2019).
- 32) K. Okitsu, Y. Ueji, K. Sato and Y. Amemiya: *J. Synchrotron Rad.* **8**, 33 (2001).
- 33) A. Sekiyama, J. Yamaguchi, A. Higashiya, M. Obara, H. Sugiyama, M. Y. Kimura, S. Suga, S. Imada, I. A. Nekrasov, M. Yabashi, K. Tamasaku and T. Ishikawa: *New J. Phys.* **12**, 043045 (2010).
- 34) M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov and V. G. Yarzhemsky: *At. Data Nucl. Data Tables* **77**, 97 (2001).
- 35) M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov and V. G. Yarzhemsky: *At. Data Nucl. Data Tables* **82**, 257 (2002).
- 36) M. B. Trzhaskovskaya, V. K. Nikulin, V. I. Nefedov and V. G. Yarzhemsky: *At. Data Nucl. Data Tables* **92**, 245 (2006).
- 37) J. W. Gadzuk: *Phys. Rev. B* **12**, 5608 (1975).
- 38) S. M. Goldberg, C. S. Fadley and S. Kono: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **21**, 285 (1981).
- 39) K. W. H. Stevens: *Proc. Phys. Soc., Sect. A* **65**, 209 (1952).
- 40) A. Tanaka and T. Jo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2788 (1994).
- 41) R. D. Cowan: *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California Press, Berkeley, CA, 1981).
- 42) O. Trovarelli, C. Geibel, S. Mederle, C. Langhammer, F. M. Grosche, P. Gegenwart, M. Lang, S. Sparr and F. Steglich: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 626 (2000).
- 43) L. Moreschini, C. Dallera, J. J. Joyce, J. L. Sarrao, E. D. Bauer, V. Fritsch, S. Bobev, E. Carpena, S. Huotari, G. Vankó, G. Monaco, P. Lacovig, G. Panaccione, A. Fondacaro, G. Paolicelli, P. Torelli and M. Grioni: *Phys. Rev. B* **75**, 035113 (2007).
- 44) N. D. Dung, Y. Ota, K. Sugiyama, T. D. Matsuda, Y. Haga, K. Kindo, M. Hagiwara, T. Takeuchi, R. Settai and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 024712 (2009).
- 45) A. M. Leushin and V. A. Ivanshin: *Physica B* **403**, 1265 (2008).
- 46) A. S. Kutuzov, A. M. Skvortsova, S. I. Belov, J. Sichelschmidt, J. Wykoff, I. Ermin, C. Krellner, C. Geibel and B. I. Kochelaev: *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 455208 (2008).
- 47) M. Kasaya, F. Iga, K. Negishi, S. Nakai and T. Kasuya: *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34**, 437 (1983).
- 48) H. Weng, J. Zhao, Z. Wang, Z. Fang and X. Dai: *Phys. Rev. Lett.* **112**, 016403 (2014).
- 49) T. Saso and H. Harima: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 1131 (2003).
- 50) K. S. Nemkovski, J.-M. Mignot, P. A. Ivanov, E. V. Nefedova, A. V. Rybina, L.-P. Regnault, F. Iga and T. Takabatake: *Phys. Rev. Lett.* **99**, 137204 (2007).
- 51) A. Akabari and P. Thalmeier: *J. Korean Phys. Soc.* **62**, 1418 (2012).
- 52) A. Czopnik, N. Shitsevalova, A. Krivchikov, Y. Paderno and Y. Onuki: *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 5971 (2005).
- 53) K. R. Lea, M. J. M. Leask and W. P. Wolf: *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1381 (1962).
- 54) W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak: *J. Chem. Phys.* **49**, 4424 (1968).
- 55) S. Kobayashi, M. Sera, M. Hiroi, T. Nishizaki, N. Kobayashi, and S. Kunii, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1721 (2001).
- 56) T. Onimaru, K. T. Matsumoto, Y. F. Inoue, K. Umeo, Y. Saiga, Y. Matsushita, R. Tamura, K. Nishimoto, I. Ishii, T. Suzuki and T. Takabatake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 033704 (2010).
- 57) T. Onimaru, K. T. Matsumoto, Y. F. Inoue, K. Umeo, T. Sakakibara, Y. Karaki, M. Kubota and T. Takabatake: *Phys. Rev. Lett.* **106**, 177001 (2011).
- 58) E. Bucher, J. P. Maita, G. W. Hull, R. C. Fulton and A. S. Cooper: *Phys. Rev.* **11**, 440 (1975).
- 59) F. R. de Boer, J. C. P. Klaasse, P. A. Veenhuizen, A. Bohm, C. D. Bredl, U. Gottwick, H. M. Mayer, L. Pawlak, U. Rauschwalbe, H. Spille and F. Steglich: *J. Magn. Magn. Mater.* **63-64**, 91 (1987).
- 60) D. Jaccard, K. Behnd and J. Sierro: *Phys. Lett. A* **163**, 475 (1992).
- 61) D. Jaccard, H. Wilhelm, K. Alami-Yadri and E. Vargos: *Physica B* **259-261**, 1 (1999).
- 62) A. T. Holmes, D. Jaccard and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 051002 (2007).
- 63) K. Miyake and S. Watanabe: *Philos. Mag. B* **97**, 3495 (2017).
- 64) A. A. Abozeed, T. Kadono, A. Sekiyama, H. Fujiwara, A. Higashiya, A. Yamasaki, Y. Kanai, K. Yamagami, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, A. V. Andreev, H. Wada and S. Imada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 033710 (2018).
- 65) K. Kuga, Y. Kanai, H. Fujiwara, K. Yamagami, S. Hamamoto, Y. Aoyama, A. Sekiyama, A. Higashiya, T. Kadono, S. Imada, A. Yamasaki, A. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, S. Nakatsuji and T. Kiss: *Phys. Rev. Lett.* **123**, 036404 (2019).
- 66) T. Willers, F. Strigari, N. Hiraoka, Y. Q. Cai, M. W. Haverkort, K.-D. Tsuei, Y. F. Liao, S. Seiro, C. Geibel, F. Steglich, L. H. Tjeng and A. Severing: *Phys. Rev. Lett.* **109**, 046401 (2012).
- 67) J.-P. Rueff, J. M. Ablett, F. Strigari, M. Deppe, M. W. Haverkort, L. H. Tjeng and A. Severing: *Phys. Rev. B* **91**, 201108(R) (2015).
- 68) H. Yavaş, M. Sundermann, K. Chen, A. Amorese, A. Severing, H. Gretarsson, M. W. Haverkort and L. H. Tjeng: *Nat. Phys.* **15**, 559 (2019).
- 69) 近藤 淳：金属電子論—磁性合金を中心として (裳華房, 1983).
- 70) G. H. Dieke, "Spectra and energy levels of rare earth ions in crystal" (Interscience Publishers, New York, 1968).
- 71) 上村 洸, 菅野 暁, 田辺行人：配位子場理論とその応用 (裳華房, 1969).
- 72) I. N. Levine: "Quantum Chemistry (7th Edition)" (Pearson, 2013).

著者紹介



関山 明

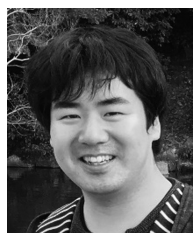
大阪大学基礎工学研究科 教授

E-mail: sekiyama@mp.es.osaka-u.ac.jp

専門：固体電子分光，強相関電子物性，X線光学

【略歴】

1997年3月東京大学大学院理学系研究科博士課程修了，博士（理学），1997年4月大阪大学大学院基礎工学研究科助手，助教を経て2009年4月より現職。



濱本 諭

大阪大学大学院基礎工学研究科 博士後期課程大学院生

E-mail: shamamoto@decima.mp.es.osaka-u.ac.jp

専門：固体電子分光，強相関電子物性

【略歴】

2018年3月大阪大学大学院基礎工学研究科博士前期課程修了，修士（工学）。2019年4月より日本学術振興会特別研究員（DC2）。



藤原秀紀

大阪大学基礎工学研究科 助教

E-mail: fujiwara@mp.es.osaka-u.ac.jp

専門：固体電子分光，強相関電子物性

【略歴】

2006年3月大阪大学大学院基礎工学研究科博士後期課程修了，博士（工学）。2006年4月日本学術振興会特別研究員（PD），ドイツ連邦フンボルト財団リサーチフェロー（ケルン大学），大阪大学大学院基礎工学研究科特任助教などを経て2011年6月より現職。



今田 真

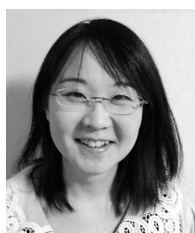
立命館大学理工学部 教授

E-mail: imada@se.ritsumei.ac.jp

専門：固体電子分光，磁性，強相関電子物性

【略歴】

1991年9月大阪大学大学院理学研究科博士後期課程修了，博士（理学）。大阪大学基礎工学部助手，大阪大学大学院基礎工学研究科准教授などを経て2008年4月より現職。



中田惟奈

立命館大学理工学部 助教

E-mail: ynakata@fc.ritsumei.ac.jp

専門：固体電子分光，強相関電子物性

【略歴】

2019年3月大阪大学大学院基礎工学研究科博士後期課程修了，博士（工学）。2019年4月より現職。

Localized orbital symmetry with strong electron correlations probed by linear dichroism in core-level photoemission spectroscopy

Akira SEKIYAMA^{1,2}, Hidenori FUJIWARA^{1,2}, Yuina KANAI-NAKATA^{*1,2},
Satoru HAMAMOTO^{1,2} and Shin IMADA^{2,3}

¹Division of Materials Physics, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

²Advanced Photon Technology Division, RIKEN SPring-8 Center, 1-1-1 Koto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

^{*,3}Department of Physical Sciences, College of Science and Engineering, Ritsumeikan University, 1-1-1 Nojihigashi, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan

Abstract Linear dichroism in “angle-resolved” core-level photoemission (LD-HAXPES), which we have discovered at our hard x-ray photoemission study of strongly correlated rare-earth 4*f* electron systems, is described in detail. The instrumentations for LD-HAXPES including the polarization switching using a diamond phase retarder are shown. The observed LD-HAXPES originates from the anisotropic local 4*f* charge distributions deviated from spherical symmetry, which has been explained on the basis of the theoretical formulations of the core-level photoemission process of the single ion under crystalline electric fields. Indeed, the so far obtained experimental results of LD-HAXPES for Ce, Pr and Yb compounds are well reproduced the theoretical simulations for the ion under the crystalline electric fields, from which the occupied 4*f*-orbital symmetry can be uniquely determined.