

特集 —— 高圧力が織りなす4*f*電子の世界 ——高圧力下のCe, Yb化合物における*f*電子混成状態  
と光学伝導度*f*Electron Hybridized States and Optical Conductivity in Ce and Yb Compounds at High Pressures岡村 英一<sup>1,\*</sup> 大原 繁男<sup>2</sup> Eric D. BAUER<sup>3</sup> 大貫 惇睦<sup>4,5</sup>Hidekazu OKAMURA<sup>1,\*</sup> Shigeo OHARA<sup>2</sup> Eric D. BAUER<sup>3</sup> Yoshichika ÔNUKI<sup>4,5</sup>

A review is given on our recent optical conductivity [ $\sigma(\omega)$ ] studies for heavy fermion Ce and Yb compounds under high pressure. Diamond anvil cells were used to generate high pressures and synchrotron radiation at SPring-8 was used as a bright infrared source. In the measured  $\sigma(\omega)$  spectra, a marked peak is observed in the mid-infrared range due to a high density of 4*f*-derived states near the Fermi level. The infrared peak exhibits significant shifts toward high and low energies in Ce and Yb systems, respectively. These opposite tendencies in Ce and Yb systems are discussed in terms of pressure-induced shifts of the 4*f* level, and in terms of the electron-hole symmetry.

[*high pressure, optical conductivity, f electron states, intermediate valence, CeRhIn<sub>5</sub>, YbNi<sub>3</sub>Ge<sub>9</sub>, YbCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, diamond anvil cell, infrared synchrotron radiation*]

## 1. はじめに

希土類元素を含む*f*電子系の物質が示す多彩な物性は大きな興味を集めてきた[1-3]。低温で金属の電気抵抗が温度の対数に比例して増大する近藤効果、有効質量( $m^*$ )が真空中の値の数10から数1000倍まで増強される「重い電子」の形成、また通常の理論的枠組みで理解できない非従来型超伝導や、極低温での磁気相転移に伴う量子臨界現象などがその例である。これらの物性発現で重要な役割を演じるのが、軌道が原子核近くに位置して元来局在性の強い4*f*電子と、4*f*電子間に作用する強いクーロン相互作用、そして軌道が原子間に拡がり遍歴性の強い伝導(*c*)電子と4*f*電子との混成 (*c-f*混成) である。*c-f*混成を通じて4*f*電子は部分的に遍歴し、フェルミ準位( $E_F$ )近傍に混成状態を作る。この $E_F$ 近傍の*c-f*混成状態をエネルギー軸上で研究するスペクトロスコーピー手法として、光電子分光(PES)、光学伝導度[ $\sigma(\omega)$ ]、トンネル分光、非弾性X線散乱などの実験が行われている。特に近年の角度分解PES(ARPES)技術の発展はめざましく、多くの*f*電子系物質で $E_F$ 近傍の*f*電子状態密度やバンド分散が明らかにされてきた[4]。しかし高圧力下の実験についてはPESやトンネル分光は技

<sup>1</sup> 〒770-8506 徳島市南常三島町2-1 徳島大学 大学院社会産業理工学研究部  
Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University, 2-1 Minamijousanjima-cho,  
Tokushima 770-8506

<sup>2</sup> 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町 名古屋工業大学 大学院工学研究科  
Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555

<sup>3</sup> Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico 87545, USA

<sup>4</sup> 〒903-0213 沖縄県中頭郡西原町字千原1番地 琉球大学 理学部  
Faculty of Science, University of the Ryukyus, 1 Senbaru, Nishihara-cho, Nakagami-gun, Okinawa 903-0213

<sup>5</sup> 〒351-0198 埼玉県和光市広沢2-1 理化学研究所 創発物性科学研究センター  
RIKEN Center for Emergent Matter Science, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198

\* Email: ho(at)tokushima-u.ac.jp  
※(at)は@に置き換えてください。

術的に困難であり、高圧力下の $f$ 電子状態を分光実験で調べるには、 $\sigma(\omega)$ の測定が威力を発揮する[5-9]。この解説では、著者らがCeおよびYb化合物(CeRhIn<sub>5</sub>, YbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub>, YbCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>)について、 $c$ - $f$ 混成状態の圧力応答を $\sigma(\omega)$ の測定により調べた結果[8,9]を紹介する。

## 2. Ce および Yb 化合物における $f$ 電子状態

### 2.1 $f^1$ (Ce<sup>3+</sup>) および $f^{13}$ (Yb<sup>3+</sup>) 電子配置と伝導電子との混成( $c$ - $f$ 混成)

$f$ 電子系物質で最も基本となるのは、 $f^1$ (Ce<sup>3+</sup>)電子配置を含むCe化合物である。Ce<sup>3+</sup>が3個の $c$ 電子( $c^3$ )を与える簡略化された描像では、 $c$ - $f$ 混成状態は $|f^1c^3\rangle$ および $|f^0c^4\rangle$ という2つの状態の量子力学的重ね合わせと見なせる( $c$ 状態は主にCe, Ybの $5d, 6s$ 軌道から成る)[10]。すなわちCeはCe<sup>3+</sup>とCe<sup>4+</sup>の2つの状態の間を揺動している(すべてのCeが同様に、3価と4価の間を揺動している。ある瞬間にある1個のCeの価数を測定したとすると、結果は3価か4価のどちらかである)一方、電子正孔( $e$ - $h$ )対称性を考慮すると、 $f$ 軌道に正孔1個を持つCe<sup>3+</sup>と類似の状態が、 $f^{13}$ (Yb<sup>3+</sup>)配置を含むYb化合物でも実現する。この場合の $c$ - $f$ 混成状態は、 $|f^{13}c^3\rangle$ および $|f^{14}c^2\rangle$ の2つの状態の量子力学的重ね合わせとなる。Fig. 1に以上の概念図を表す。

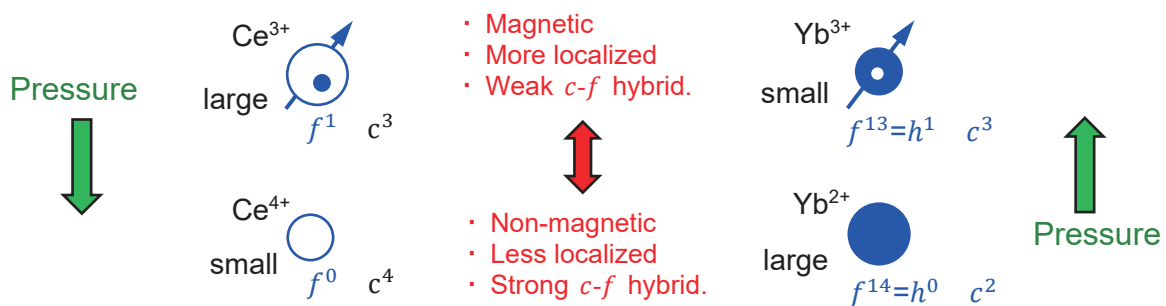


Fig. 1. Illustration for the  $f^1$  (Ce<sup>3+</sup>) and  $f^0$  (Ce<sup>4+</sup>) configurations in Ce and  $f^{13}$  (Yb<sup>3+</sup>) and  $f^{14}$  (Yb<sup>4+</sup>) in Yb with their pressure responses. Here,  $c$  denotes a conduction electron, and  $h$  a hole in the  $4f$  shell.

Ce系の場合、 $f^1$ 状態と $f^0$ 状態の割合は物質によって異なり、一般に $f^1$ の比率が高いほど $f$ 電子の局在性が強く、 $c$ - $f$ 混成は弱く、近藤効果の特徴的エネルギーを表す近藤温度( $T_K$ )は低い。この場合、高温では局在磁性(キュリー・ワイス磁性)を示し、重い電子形成における $m^*$ の増強も大きく、また低温で磁気秩序を示す物質も多い。逆に $f^0$ 状態の比率が高い場合は $c$ - $f$ 混成が強く、遍歴磁性(パウリ常磁性)を示し、 $m^*$ の増強が小さく $T_K$ が高い物質が多い。 $f^1$ と $f^0$ の比率を示す指標としてCeの平均価数が用いられる。例えば、[Ce<sup>3+</sup>]:[Ce<sup>4+</sup>]=8:2であれば平均価数は3.2となる。 $f$ 電子の局在性が強いCe化合物では平均価数がほぼ3であり、3からのずれはわずかである(しかしこの「わずかなずれ」が様々な特異物性と密接に関連しており、完全に3価だと $c$ - $f$ 混成はゼロで単純金属となる)。一方、Yb系の場合、例えば[Yb<sup>3+</sup>]:[Yb<sup>2+</sup>]=7:3だとYb平均価数は2.7となり、平均価数が3に近いほど、 $f$ 正孔の局在性が強くなる。一般に平均価数が3価から顕著に(0.1程度以上)ずれる物質は「価数揺動物質」と呼ばれる。平均価数を実験的に求める手法としてPES, X線吸収分光(XAS), メスバウアー分光などがあり、スペクトルに現れる3価成分と4価成分(Ybでは2価成分)の強度比から、平均価数が求まる。また上述のようにCeの $f^1$ 電子配置とYbの $f^{13}$ 電子配置には $e$ - $h$ 対称性が成り立ち、実際にCe系とYb系の重い電子系物質は、 $m^*$ の増強など多くの共通の性質を示す。しかし一方で、Ybの $4f$ 軌道はランタノイド収縮によりCeのそれよりも局在しているため、スピン軌道結合の大きさや電子相関の効果もCeとYbで異なるなど、異なる物性も示す。Ce系とYb系の物性の比較については、例えばRef. [11,12]が詳しい。

### 2.2 CeおよびYb化合物における $f$ 電子状態の圧力制御

孤立Ce<sup>4+</sup>のイオン半径はCe<sup>3+</sup>のそれより小さく、またYb<sup>3+</sup>のイオン半径はYb<sup>2+</sup>のそれより小さい。これは、 $f$ 軌道の電子数が多い方が、外殻の $5s, 5p$ 電子が感じる核引力がより遮蔽されて弱まるためである。Fig. 1の概念図に示すように、物質中のCeやYbの場合でも、外部圧力による圧縮によってイオン半径がより小さい状態へ、すなわちCe<sup>3+</sup> → Ce<sup>4+</sup>, Yb<sup>2+</sup> → Yb<sup>3+</sup>への変化が期待される。このような圧力誘起の価数変化は、実際に多くのCe, Yb化合物でXASやメスバウアー分光により観測されている。これは、Ce, Yb化合物では外部圧力によって $f$ 電子の局在性を制御できることを示している。具体的には、Ce系では $f^1$ から $f^0$ への変化が誘起され、平均価数が増加し、 $f$ 電子の局在性、磁気モーメントが減少する。一方Yb系では、 $f^{14}$ から $f^{13}$ への変化が

誘起され、平均価数が減少し、 $f$ 電子の局在性、磁気モーメントが増加する。つまり、 $f$ 電子状態に関してCe系とYb系では逆の圧力応答が期待され、実際に多くのCe, Yb化合物で電気抵抗、磁化率、比熱などの測定により、そのような結果が観測されている[11,12]。

以上のような $f$ 電子状態の圧力変化に際して、 $E_F$ 近傍のミクロな $c$ - $f$ 混成状態はどのように変化しているのだろうか？ 既に述べたように、有力なスペクトロスコーピー手法であるPES, ARPESは高圧力下での測定が技術的に困難である。そこで著者らは、高圧力下の赤外反射分光によりいくつかのCe, Yb化合物の光学伝導度 $\sigma(\omega)$ を求め、 $E_F$ 近傍の電子状態の圧力応答を詳しく調べた。具体的には、加圧により諸物性が大きく変化する物質CeCoIn<sub>5</sub>[7], CeRhIn<sub>5</sub>[8], YbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub>[8], YbCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>[9]について、高圧力下の $\sigma(\omega)$ を測定することにより、 $E_F$ 近傍の $c$ - $f$ 混成状態の圧力応答を調べた。以下では紙面の都合上、CeCoIn<sub>5</sub>以外の結果を紹介する。

### 3. 実験方法

実験で用いた試料はすべてフラックス法で育成された単結晶であり、光沢を持つ自然成長面を研磨せずに用いて、赤外領域の光反射率スペクトル $R(\omega)$ を測定した。得られた $R(\omega)$ をKramers-Kronig解析することで光学伝導度 $\sigma(\omega)$ を導出した[13,14]。高圧力下の赤外分光技術については、既に本誌上で詳しい解説[15,16]を報告しているので、ここでは簡潔に述べる。試料への高圧印加はダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)を用いて行った。DACの制限された試料空間内で、波長が長く回折効果が高い(ビームが拡がりやすい)赤外線を用いて $R(\omega)$ を正確に測定するため、実験はSPring-8の赤外ビームラインBL43IR[17,18]において、放射光を高輝度な赤外光源として行った[19]。Fig. 2の概念図に示すように、試料面をダイヤモンドのキュレット面に密着させ、反射標準であるAuフィルムと共に封入して、 $R(\omega)$ を測定した。本研究で用いたダイヤモンドは窒素不純物が少ないType IIaであり、キュレット径は0.8 mm (圧力10 GPaまで) または0.6 mm (20 GPaまで)であった。圧力はルビー蛍光法を用いて測定し、圧力伝達媒体はグリセリンまたはNaClを用いた。なお紙面の都合上、以下では $\sigma(\omega)$ データのみを示す。 $R(\omega)$ データについては、原論文[8,9]を参照されたい。

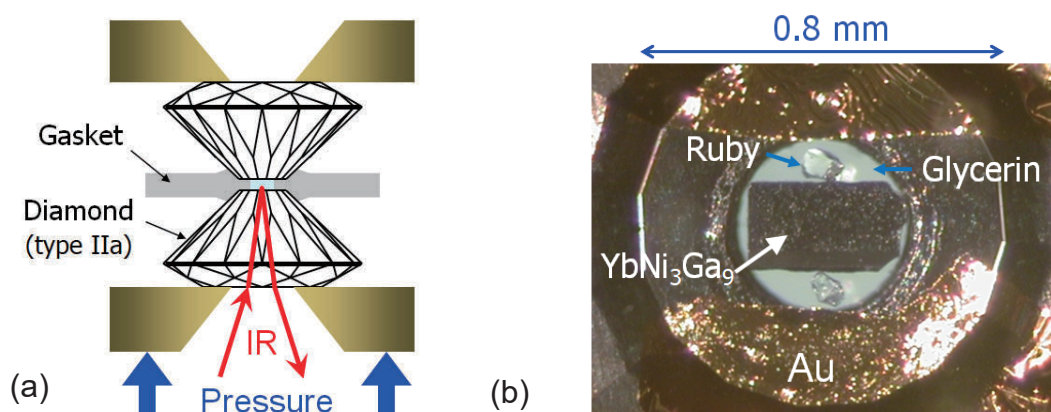


Fig. 2. (a) Schematic diagram for an infrared reflectance study using a diamond anvil cell (DAC). (b) Example of a sample sealed in a DAC with a gold film and a ruby piece, which serve as a reference of reflectance and a pressure sensor, respectively[13,14].

## 4. 結果

### 4.1 CeRhIn<sub>5</sub>

CeRhIn<sub>5</sub>は、 $T_c = 2.2$  Kという重い電子系としては高い転移温度をもつ圧力誘起超伝導体であり、その高圧物性が非常に関心を集めてきた[20]。Fig. 3aにその温度・圧力相図の概要を示す。常圧では $f$ 電子の局在性が強く、XASから求めたCeの平均価数はほぼ3である[21]。低温で反強磁性秩序(AFM)を示すが、約2 GPaの圧力でAFMが抑制され上述の超伝導を示す。また2 GPa付近では、フェルミ面の劇的な変化や非フェルミ液体的振る舞いなどの量子臨界現象(QCP)が観測されている[20]。我々が高圧力下の赤外反射分光実験から得た $\sigma(\omega)$ をFig. 4aに示す[8]。常圧では $\sigma(\omega)$ の温度変化が小さく、そのスペクトル形状も金属が典型的に示す、低エネルギー側へ上昇するDrude応答になっている。つまり温度依存する $f$ 電子状態はほとんど $\sigma(\omega)$ に影響せず、これは $c$ - $f$ 混成が非常に弱いこととつじつまが合う。ところが高圧印加により $\sigma(\omega)$ に顕著な変化が現れ、0.05~0.1 eV領域に中心を持つ明確なピーク(以後「赤外ピーク」と記す)が出現している。赤外ピークは冷却により発達して強度が増加しており、また圧力増加により、そのピーク・エネルギー( $E_{IR}$ )と幅も増加している。高圧



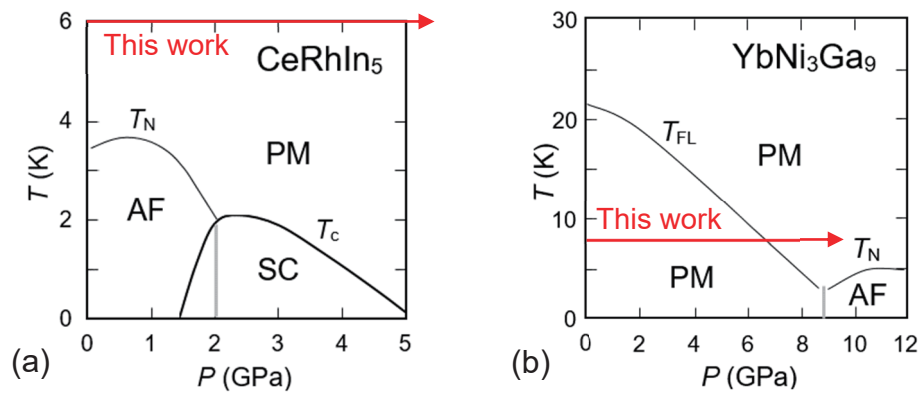


Fig. 3. Temperature ( $T$ ) – pressure ( $P$ ) phase diagrams of (a) CeRhIn<sub>5</sub> [20] and (b) YbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub> [31,32]. The symbols indicate the following: AF: antiferromagnetic, PM: paramagnetic, SC: superconducting,  $T_N$  and  $T_c$ : AF and SC transition temperatures, respectively. The horizontal arrows indicate the lowest temperature where the high-pressure measurements were made.

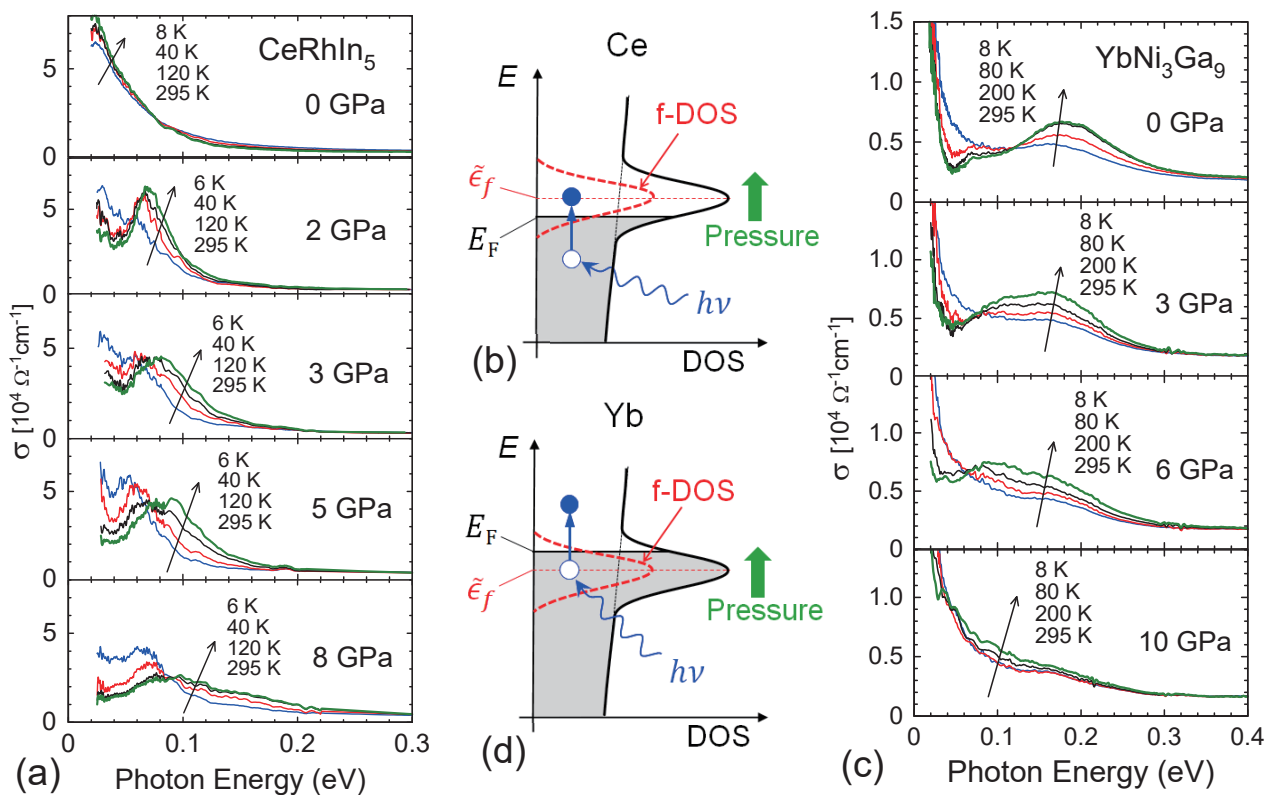


Fig. 4. Optical conductivity ( $\sigma$ ) of (a) CeRhIn<sub>5</sub> and (c) YbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub> at high pressures and low temperatures [8]. Schematic diagrams for optical processes (b) Ce and (d) Yb compounds.  $E_F$  and  $\tilde{\epsilon}_f$  indicate the Fermi level and  $4f$  electron level, respectively. The green arrows indicate a pressure-induced shift of the  $4f$  level suggested by the data. For simplicity, effects of spin-orbit coupling are neglected here.

力下で $\sigma(\omega)$ に現れるこの赤外ピークは、Fig. 4bの概念図に示すように、加圧によって $E_F$ 近傍に $c$ - $f$ 混成状態が現れ、これが $\sigma(\omega)$ に反映されたと考えられる。ここで、Ce系の $f$ 電子数は $f$ 軌道の収容電子数（14個）に比べてずっと少ないため、 $f$ 電子由来の電子状態密度( $f$ -DOS)の中心は $E_F$ より上にある。

実はこのような $\sigma(\omega)$ における赤外ピークは、これまで様々なCe, Yb化合物で観測されており、 $c$ - $f$ 混成状態に対する理論モデルと比較・議論されてきた[22-29]。当初は、価数転移物質YbInCu<sub>4</sub>の赤外ピークに対して、平らな $f$ バンドと伝導帯の混成により、光励起で電子の波数 $k$ が不変な「直接遷移」に対してギャップが生じる「 $c$ - $f$ 混成バンド模型」が考察された[23]。その後、赤外ピークの $E_{IR}$ と、比熱データから見積もった $c$ - $f$ 混成エネルギーが、様々なCe, Yb化合物に対してほぼ比例するという普遍的性質が報告された[24]。また、多くの物質に対して $E_{IR}$ と混成強度の比例関係を示した研究は、Ref. [24]以外にも複数報告されている[25-27]。さらにバンド構造やスピン軌道結合を考慮する解析も行われている[28,29]。いずれにせよ、赤外ピークのエネルギーや幅は、 $E_F$ 近傍の $c$ - $f$ 混成状態を強く反映している。以上の常圧での研究結果を踏まえると、Fig. 4aの結果

より、 $E_F$ 近傍の $f$ -DOSは、加圧によって $E_F$ から遠ざかる（上昇する）と共に、その幅が広がっていると考えられる。これについては後にYb系の結果と比較し、さらに4.5章でマイクロなモデルに基づいて再考する。

#### 4.2 YbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub>

YbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub>は近年大きな関心を集めている価数揺動物質である[30-32]。高圧力下で電気抵抗、磁化率、XAS[31]、比熱[32]が測定されており、その圧力・温度相図の概要をFig. 3bに示す。常圧でYbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub>は $c$ - $f$ 混成が強い常磁性金属であり、Ybの平均価数は室温で2.7、10 Kで2.6である。しかし加圧と共にYb平均価数が増加し、16 GPaでほぼ2.9となる[31]。また $m^*$ に比例する電子比熱係数( $\gamma$ )の値は、常圧での30 mJK<sup>-2</sup>mol<sup>-1</sup>から9 GPaでは1,000 mJK<sup>-2</sup>mol<sup>-1</sup>まで増加し[32]、9 GPa以上で磁気秩序してAFM状態となる。以上の結果より、加圧によりYbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub>の $f$ 電子状態は局在性が強くなり、 $c$ - $f$ 混成は弱まっていると考えられる。我々が高圧低温下で測定したYbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub>の $\sigma(\omega)$ をFig. 4cに示す[8]。CeRhIn<sub>5</sub>の結果とは対照的に、常圧で既に $\sigma(\omega)$ が強い赤外ピークを示し、かつ顕著な温度依存性を示す。これはFig. 4dの概念図のように、加圧前から $E_F$ 近傍に $c$ - $f$ 混成状態が存在し、低温でさらに発達することを示す（Ybでは $f$ 軌道がほぼ満たされているため、 $f$ 電子準位は $E_F$ よりも低エネルギー側にある）。しかし、圧力印加と共に赤外ピークは徐々に弱くなり、その重心が低エネルギー側へシフトすると共に、温度依存性も小さくなっている。10 GPaでも赤外ピークの名残は残っているが、スペクトル全体としては低エネルギー側へ向かって増加する、金属のDrude応答に似ている。以上より、加圧によって $f$ 電子の局在性が増え、 $E_F$ 近傍の $c$ - $f$ 混成状態における $f$ -DOSが徐々に減少したものと解釈できる。一方、赤外ピークの幅に関しては、Fig. 4cのデータをスペクトル・フィッティングで解析した結果、加圧による明確な増減を示していないことがわかった[8]。

#### 4.3 CeRhIn<sub>5</sub>とYbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub>の圧力応答の比較

Fig. 4から低温での $\sigma(\omega)$ データだけを抜き出したものをFig. 5に示す。図中の▲記号は赤外ピークの位置を表し、加圧によってCeRhIn<sub>5</sub>では高エネルギー側へ、YbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub>では低エネルギー側へ、互いに逆向きにシフトしている（ピーク位置は赤外ピークの重心から求めた[8]）。つまり、これらの物質は赤外ピークのシフトに関して全く反対の圧力応答を示しており、2.1章で述べたCe系とYb系に期待される反対の圧力応答が、 $\sigma(\omega)$ で観測した $E_F$ 近傍の $c$ - $f$ 混成状態にもよく反映されている事がわかる。すなわち、既に述べたとおり、CeRhIn<sub>5</sub>では $E_F$ 近傍にピークを作る $f$ -DOSが $E_F$ から上昇して遠ざかり、YbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub>では $f$ -DOSが $E_F$ に近づくと考えられる。この応答の違いは、4.5章でマイクロなモデルに基づいて再考する。

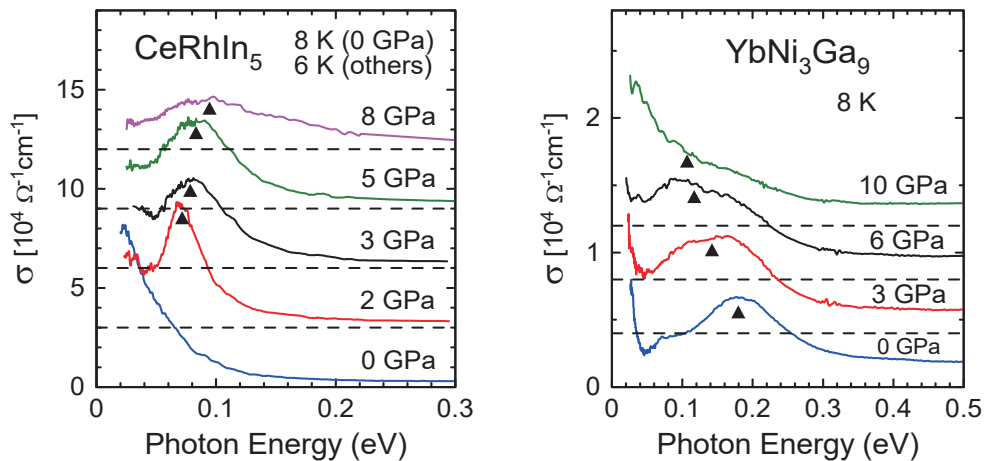


Fig. 5. Contrasting pressure evolution of  $\sigma(\omega)$  observed for (a) CeRhIn<sub>5</sub> and (b) YbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub> [8]. The spectra are vertically offset for clarity, and the filled triangles indicate the infrared peak position in  $\sigma(\omega)$ .

一方、赤外ピークの幅については、CeRhIn<sub>5</sub>では加圧により明確に増加したが、YbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub>では明確な増減がなく、両者で反対の圧力応答は観測されなかった。ここで赤外ピークの幅は、Ce系ではFig. 4bのように占有 $c$ 状態から非占有 $f$ -DOSへの励起エネルギーの幅により、またYb系ではFig. 4dのように占有 $f$ -DOSから非占有 $c$ 状態への励起エネルギーの幅によって決まると考えられる（占有 $f$ -DOSから非占有 $f$ -DOSへの $f$ - $f$ 遷移は、光学遷移の選択則により基本的に禁制である）。4-5章で述べるように、Ce系とYb系の両方で、加圧により $f$ 準位は上昇し、かつ原子間距離の減少により $f$ -DOSの幅が増加すると期待される。すると、Ce系では占有側からみた非占有 $f$ -DOSの中心エネルギーと $f$ -DOSの幅がどちらも増加する。これはCeRhIn<sub>5</sub>の赤外ピークで観測

された、加圧による高エネルギーシフトと幅の増加をよく説明する。一方Yb系では、加圧により $f$ -DOSの幅はCe系と同様に増加するが、 $f$ 準位の上昇により非占有側から見た $f$ -DOSの中心までのエネルギーは減少する。この中心エネルギーの減少が幅の増加と部分的に相殺して、占有側の $f$ -DOS幅は明確な増減を示さず、YbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub>の赤外ピーク幅が明確な圧力変化を示さなかったと考えられる。

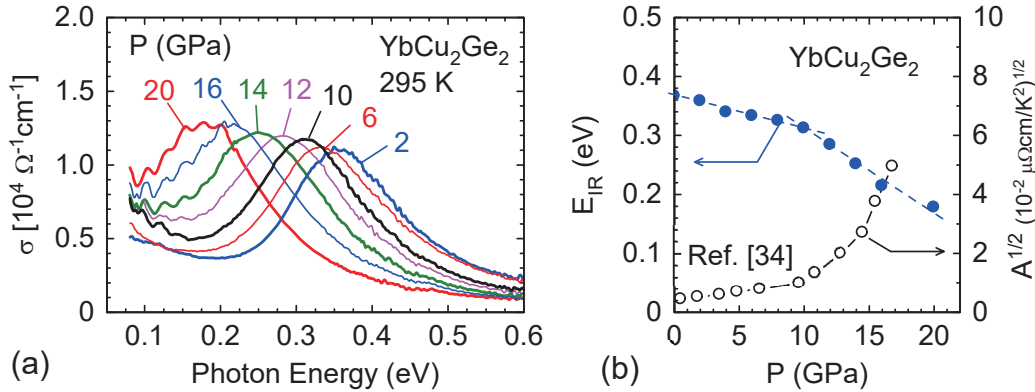


Fig. 6. (a)  $\sigma(\omega)$  of YbCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> at high pressures and at 295 K [9]. (b) Pressure ( $P$ ) dependence of the peak energy ( $E_{\text{IR}}$ ) in (a) and  $A^{1/2}$  from Ref. [34], where  $A$  is the  $T^2$  coefficient of the resistivity and  $A^{1/2} \propto m^*$ .

#### 4. 4 YbCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>

常圧下のYbCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>はパウリ常磁性を示す金属であり、 $f$ 電子の局在性が弱く $m^*$ の増強も小さい[33]。これよりYb平均価数はほぼ2で $E_{\text{F}}$ における $f$ -DOSは非常に小さいと考えられる。Fig. 6aにYbCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>に対して室温、20 GPaまでの高圧力下で $\sigma(\omega)$ を求めた結果を示す[9]。常圧では0.4 eV付近を中心とする顕著な赤外ピークが観測され、加圧により低エネルギー側へ大きくシフトしている。そのピーク位置 $E_{\text{IR}}$ はFig. 6bに示すように常圧での0.4 eVから20 GPaでは0.18 eVまで減少し、Yb価数が2.7であるYbCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の値[24]に近い。またピークのシフトは圧力にほぼ比例しているが、Fig. 6bの破線で示すように、その傾きが10 GPa付近で急になっている。YbCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>に対して高圧低温下で測定された電気抵抗の $T^2$ 係数 $A$ と、関係式 $m^* \propto A^{1/2}$ に基づき、 $m^*$ は16 GPaまでの加圧で約8倍に増加すると推測された[34]。 $A^{1/2}$ の圧力依存性[34]をFig. 6bに示す。 $A^{1/2}$ も10 GPa付近を境にして傾きが増加しており、上で述べた $E_{\text{IR}}$ の傾き変化と同期しているように見える。以上をFig. 4dのモデルで考えると、常圧で $f$ -DOSの中心は $E_{\text{F}}$ よりも0.4 eV程度下に位置しており、 $f$ -DOSの裾は $E_{\text{F}}$ にかかっていない、つまり $E_{\text{F}}$ での電子状態に $f$ 電子はほぼ寄与していないと考えられる。しかし加圧によって $f$ -DOSが上昇して $E_{\text{F}}$ での $f$ -DOSが増加し、およそ10 GPaを過ぎたところで $E_{\text{F}}$ での電子状態に強く影響し始め、これが $m^*$ の急激な増加と関連していると推測できる。

#### 4. 5 Ce系とYb系の圧力応答に関するミクロなモデル

$f$ 電子状態の基本モデルである周期アンダーソン模型(PAM)では、系のハミルトニアンは4つの部分から成り、 $c$ 電子のエネルギー $\epsilon_k$ 、 $f$ 電子のエネルギー $\epsilon_f$ 、 $c$ 電子と $f$ 電子の波動関数の重なりを反映する混成エネルギー $V_{cf}$ 、 $f$ 軌道が2重占有された際に生じる2電子間の相互作用エネルギー $U$ の、それぞれの和である[1]。 $f$ 電子の局在性が強い場合、 $\epsilon_f$ は $E_{\text{F}}$ よりずっと深いエネルギー位置にあり、 $f$ 電子の局在性が弱い価数揺動領域では、 $\epsilon_f$ は $E_{\text{F}}$ 近傍に位置する。ここで $U$ が十分大きい場合、 $U$ の影響を $\epsilon_f$ 、 $V_{cf}$ の書き換えで表し、見た目は $U$ を含まない( $f$ 電子間の相互作用を露わに含まない)形にすることができる。この扱いを「繰り込み」とよび、繰り込まれた $\epsilon_f$ 、 $V_{cf}$ をそれぞれ $\tilde{\epsilon}_f$ 、 $\tilde{V}_{cf}$ と表すと、 $\tilde{\epsilon}_f > \epsilon_f$ 、 $\tilde{V}_{cf} < V_{cf}$ となる(繰り込みによる $\epsilon_f$ の上昇は、混成により $f$ 軌道を2重占有する確率が生じてエネルギーが上昇するためであり、 $V_{cf}$ の減少は、 $c$ 電子が $f$ 軌道に入って2重占有が生じる事によるエネルギー上昇を避けるためである)。また $V \ll U$ かつ $V \ll |E_{\text{F}} - \epsilon_f|$ の場合、PAMにおける $c$ 電子のエネルギー以外の部分を $-J_{cf} \sum \vec{s} \cdot \vec{S}$ の形に表すことができる。ここで $J_{cf}$ は近藤効果における $f$ 電子と $c$ 電子の交換相互作用エネルギー、 $\vec{s}$ 、 $\vec{S}$ はそれぞれ $c$ 、 $f$ 電子のスピンであり、このモデルは近藤格子モデルと呼ばれる。 $U \gg |E_{\text{F}} - \epsilon_f|$ の場合、

$$J_{cf} \simeq \frac{\langle |V_{cf}|^2 \rangle}{E_{\text{F}} - \epsilon_f} \quad (1)$$

と表せる。ここで $\langle |V_{cf}|^2 \rangle$ は $k$ 依存を無視した $|V_{cf}|^2$ の平均値(定数)である。 $J_{cf}$ 、 $\tilde{V}_{cf}$ のいずれも強い相互作用 $U$ の下での $c$ - $f$ 混成の強さを表す目安である。以上の記述はCe系を想定したものだが、 $e$ - $h$ 対称性により、電子状態のエネルギー軸を $E_{\text{F}}$ に関して反転すれば、Yb系にも適用できる。



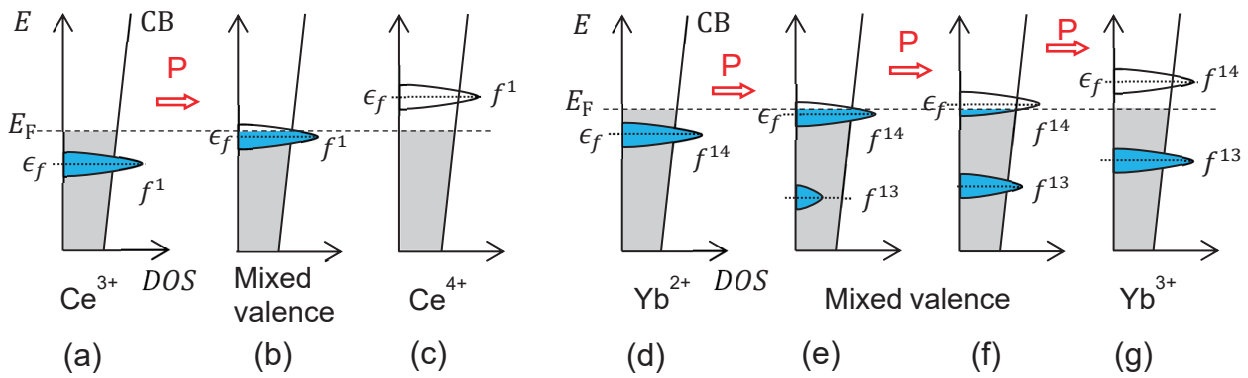


Fig. 7. Schematic diagrams for the pressure evolution of  $4f$  state in Ce (a-c) and Yb (d-g) compounds. CB and P denote the conduction band and pressure. In (d)-(g), an unoccupied  $f^{14}$  state above  $E_F$  is equivalent to an occupied  $f^{13}$  state below  $E_F$ . For simplicity, splittings due to final state multiplet and spin-orbit coupling are not included. Note that in reality pressure cannot drive the system to a perfectly  $Ce^{4+}$  or  $Yb^{3+}$  state.

Fig. 4b, dの概念図は、 $c$ - $f$ 混成状態の1粒子DOSをバンド構造の観点から、つまり相互作用 $U$ の影響を繰り込んだ互いに独立な準粒子の分散に基づいて、スケッチしている。よって $E_F$ 近傍の大きな $f$ -DOSの中心エネルギーは、上述の「繰り込まれた $f$ 準位」 $\tilde{\epsilon}_f$ と見なせる。一方、裸の（繰り込まれていない） $\epsilon_f$ はFig. 4b, dには直接現れないが、 $\epsilon_f$ は加圧により上昇すると考えられる。なぜなら、CeやYbは数個の電子を（原子間に軌道が広がった）伝導帯へ供給するため局所的には正に帯電しており、CeやYbの周囲は（電気的中性を保つため）負に帯電している。そして加圧すると負に帯電した周囲が近づくため、核近くに軌道が局在した $f$ 電子のエネルギーは $c$ 電子に比べて上昇するからである[12,35]。PES実験では、 $c$ - $f$ 混成状態を構成する異なる $f$ 電子配置成分を分離観測できる。例えば $f$ 電子の局在性が強いCe化合物では、 $f^1$ 配置 ( $Ce^{3+}$ ) の $\epsilon_f$ が $E_F$ の2~3 eV下に観測される[1,36]。一方、Yb化合物のPES実験では、 $c$ - $f$ 混成状態における $f^{14}$ ( $Yb^{2+}$ )成分と $f^{13}$ ( $Yb^{3+}$ )成分が分離され、前者は $E_F$ の直下に、後者はさらに $U$ だけ深いエネルギーに観測される[37]。そして、Ce系では $f$ 電子の局在性が弱い（混成が強い）物質ほど[36]、Yb系では局在性が強い物質ほど[37]、それぞれ $\epsilon_f$ がより高いエネルギーに観測される。以上の考察と4.1~4.4章の $\sigma(\omega)$ の結果、さらにRef. [12,37]のモデルも参考にして、Ce, Yb化合物における $f$ 電子準位の圧力応答は、Fig. 7の模式図のように表せる。

Fig. 7a-cはCe系の状況を表す。ここで特にFig. 7bはFig. 4bと矛盾するように見えるが、Fig. 4bの $f$ -DOSの中心は繰り込まれた $\tilde{\epsilon}_f$ に対応するのに対して、Fig. 7bの $f$ 準位は裸の $\epsilon_f$ であり矛盾しない。上述のように加圧により $f^1$ 配置の $\epsilon_f$ は上昇するから、Fig. 7bの状況で空の $f^1$ 準位 ( $f^0$ 準位,  $Ce^{4+}$ ) が圧力と共に増えて平均価数も上昇する。また(1)式に対する加圧の影響として、 $\epsilon_f$ の上昇により分母の $(E_F - \epsilon_f)$ が減少し、原子間隔が減少して $f$ 軌道と $c$ 軌道の重なりが増加するから分子の $|V_{cf}|$ が増加する。よってCe化合物の $J_{cf}$ は加圧により増加する事が期待され、実際に様々な高圧力実験で確認されている[1,11]。また $\epsilon_f$ が上昇すれば $\tilde{\epsilon}_f$ も上昇し、かつ混成が強くなるからバンド幅も増加するので、高圧力下のCeRhIn<sub>5</sub>で観測された赤外ピークの高エネルギーシフトと幅の増加も説明できる。ただし現実の高圧力実験では、常圧でほぼ3価のCe化合物に対する価数の増加はせいぜい3.15程度まで[11,21]であり、Fig. 7cのような完全4価には到達できない。

一方、Yb化合物の状況はより複雑である。ほぼ2価のYb系のPES実験では、Fig. 7dのように充滿した $f^{14}$ 準位が $E_F$ より1 eV程度下に観測される[38]。Ce系と異なり、Yb系の平均価数は高圧力下で2から3の幅広い範囲で変化することが知られ[11]、またCe系同様に加圧で $\epsilon_f$ は上昇する。よって加圧で $f$ 電子状態はFig. 7e, fのように変遷すると考えられる。ここで、 $f$ 状態が $E_F$ を横切ると $E_F$ より上の部分は空の $f^{14}$ 状態となるが、空の $f^{14}$ 状態は $f^{13}$ 状態と等価であり、Fig. 7e, fに示すように、 $f^{14}$ より $U$ だけエネルギーの低いところに $f^{13}$ ピークが現れる[37]。YbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub>は常圧で価数が約2.6であり9 GPa付近で磁気秩序するので、常圧でFig. 7fのような状況にあり、加圧でFig. 7gへ近づくと考えられる。この加圧過程で(1)式を考える。(1)式はCe系を想定しており、Yb系へ適用するには正孔描像を用いる必要がある。Fig. 7fより、加圧による $\epsilon_f$ の上昇は正孔の立場では $\epsilon_f$ が低下することになり、(1)式分母の $(E_F - \epsilon_f)$ は増加する。一方、(1)式分子の $|V_{cf}|^2$ は $c, f$ 電子間の波動関数の重なり積分で決まるので、加圧によりCe系同様に増加する。すなわち、(1)式右辺は分母と分子が共に増加するので、加圧による $J_{cf}$ の増減は自明ではない。しかし、YbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub>は高圧力下で $m^*$ の増加や磁気秩序を示すことから、 $J_{cf}$ は加圧により減少していると考えられ、これは $|V_{cf}|^2$ よりも $(E_F - \epsilon_f)$ が大きく増加した結果と推測される[8]。一方、YbCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>は常圧で $f$ 電子の局在性が弱く、PESでは3価成分が非常に弱い観測されている[4]。そして前述のように加圧で $m^*$ の増大が示唆されており、 $c$ - $f$ 相互作用は加圧で減少していると考えられる[34]。これより常圧でFig. 7eのような状況にあり、加圧でFig. 7fへ変化する、すなわち $\epsilon_f$ が $E_F$ を横切ると考えられる。

ここで(1)式は $f$ 電子の局在性が強い場合の式であり、 $\text{YbCu}_2\text{Ge}_2$ にはそのまま適用できない(事実、 $\epsilon_f$ が $E_F$ を横切ると(1)式は発散してしまう)。よって、ミクロなモデルの観点からFig. 7e, fの状況で $c$ - $f$ 相互作用がどう圧力変化するのか、現状ではよくわかっていない。

## 5. まとめ

DACと高輝度赤外放射光を用いた高圧低温下の赤外分光による、重い電子系CeおよびYb化合物における $c$ - $f$ 混成状態の圧力応答に関する研究を紹介した。そして、Ce系とYb系に期待される $e$ - $h$ 対称性と、 $f$ 電子の局在性に関して反対の圧力応答について、 $\sigma(\omega)$ が実際にこれらを反映して非常に対照的な圧力応答を示すことを示した。また、定性的ながらミクロな電子状態モデルにより $\sigma(\omega)$ の圧力依存が説明できる事を示した。これまでYb系では主に3価に近いFig. 7f, gの領域が研究されてきたが、2価からの広い領域、つまりFig. 7dからfにいたる領域での電子状態の圧力変化も非常に興味深く、今後の研究の進展が望まれる。

## 謝 辞

Ce, Yb化合物の $f$ 電子状態の圧力応答に関して、兵庫県立大学物質科学研究科の水戸 毅 氏、島根大学理工学研究科の武藤 哲也 氏に有益な議論をいただきました。SPring-8での高圧赤外分光は高輝度光科学研究センターの池本 夕佳 氏、森脇 太郎 氏、神戸大学大学院理学研究科の瀧川 陽 氏、山崎 大輝 氏、永田 信 氏、徳島大学大学院先端技術科学研究科の坪内 厚志 氏との共同研究です。またSPring-8 BL43IRでの実験は、高輝度光科学研究センターの課題番号2011B0089, 2012A0089, 2012B0089, 2013A0089, 2013B0089, 2013B1159, 2014B1749, 2014B1751, 2015B1697, 2015B1698によって行われました。ここに記して深く謝意を表します。

## 参考文献

- [1] 上田和夫, 大貫惇睦: 重い電子系の物理 (裳華房, 東京, 1998).
- [2] Y. Ōnuki: *Physics of Heavy Fermions* (World Scientific Publishing, Singapore, 2018).
- [3] 三宅和正: 重い電子とは何か (岩波書店, 東京, 2021).
- [4] A. Yasui, S.-I. Fujimori, I. Kawasaki, T. Okane, Y. Takeda, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Sekiyama, R. Settai, T.D. Matsuda, Y. Haga, Y. Ōnuki: *J. Phys. Conf. Ser.*, **273**, 012067 (2011).
- [5] M. Matsunami, H. Okamura, A. Ochiai, T. Nanba: *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 237202 (2009).
- [6] H. Okamura, N. Ohta, A. Takigawa, I. Matsutori, K. Shoji, K. Miyata, M. Matsunami, H. Sugawara, C. Sekine, I. Shirovani, H. Sato, T. Moriwaki, Y. Ikemoto, Z. Liu, G.L. Carr: *Phys. Rev. B*, **85**, 205115 (2012).
- [7] H. Okamura, A. Takigawa, E.D. Bauer, T. Moriwaki, Y. Ikemoto: *J. Phys. Conf. Ser.*, **592**, 012001 (2015).
- [8] H. Okamura, A. Takigawa, T. Yamasaki, E.D. Bauer, S. Ohara, Y. Ikemoto, T. Moriwaki: *Phys. Rev. B*, **100**, 195112 (2019).
- [9] H. Okamura, M. Nagata, A. Tsubouchi, Y. Ōnuki, Y. Ikemoto, T. Moriwaki: *JPS Conf. Proc.*, **30**, 011120 (2020).
- [10] P.S. Riseborough, J.M. Lawrence: *Rep. Prog. Phys.*, **79**, 084501 (2016).
- [11] フルケジャック, 播磨尚朝: *固体物理*, **47**, 47 (2012).
- [12] 水戸毅: 新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」若手秋の学校テキスト, p. 203 (2009).
- [13] 工藤恵栄: *光物性基礎* (オーム社, 東京, 1996).
- [14] H. Okamura: in *Optical Techniques for Solid State Materials Characterization*, eds. R. Prasankumar, A. Taylor (CRC Press, Boca Raton, 2011), Chap. 4, pp. 111-149.
- [15] 岡村英一: *高圧力の科学と技術*, **25**, 11 (2015).
- [16] H. Okamura, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, T. Nanba: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 05FA11 (2017).
- [17] H. Moriwaki, Y. Ikemoto: *Infrared Phys. Tech.*, **51**, 400 (2008).
- [18] 岡村英一, 池本夕佳, 森脇太郎: *日本赤外線学会誌*, **28**, 48 (2018).
- [19] S. Kimura, H. Okamura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 021004 (2013).
- [20] J.L. Sarrao, J.D. Thompson: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**, 051013 (2007).
- [21] H. Yamaoka, H. Yamaoka, Y. Yamamoto, E.F. Schwier, F. Honda, Y. Zekko, Y. Ohta, J.-F. Lin, M. Nakatake, H. Iwasawa, M. Arita, K. Shimada, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei, J. Mizuki: *Phys. Rev. B*, **92**, 235110 (2015).
- [22] R.Y. Chen, N.L. Wang: *Rep. Prog. Phys.*, **79**, 064502 (2016).



- [23] S.R. Garner, J.N. Hancock, Z. Schlesinger, B. Bucher, Z. Fisk, J.L. Sarrao: Phys. Rev. B, **62**, R4778 (2000).
- [24] H. Okamura, T. Watanabe, M. Matsunami, T. Nishihara, N. Tsujii, T. Ebihara, H. Sugawara, H. Sato, Y. Ōnuki, Y. Ishikawa, T. Takabatake, T. Nanba: J. Phys. Soc. Jpn., **76**, 023703 (2007).
- [25] J.N. Hancock, T. McKnew, Z. Schlesinger, J.L. Sarrao, Z. Fisk: Phys. Rev. Lett., **92**, 186405 (2004).
- [26] S.V. Dordevic, D.N. Basov, N.R. Dilley, E.D. Bauer, M.B. Maple: Phys. Rev. Lett., **86**, 684 (2001).
- [27] G. Lonzarich, D. Pines, Y. Yang: Rep. Prog. Phys., **80**, 024501 (2017).
- [28] T. Mutou, T. Saso: J. Phys. Soc. Jpn., **73**, 2900 (2004).
- [29] S. Kimura, Y. Kwon, Y. Matsumoto, H. Aoki, O. Sakai: J. Phys. Soc. Jpn., **85**, 083702 (2016).
- [30] T. Yamashita, R. Miyazaki, Y. Aoki, S. Ohara: J. Phys. Soc. Jpn., **81**, 034705 (2012).
- [31] K. Matsubayashi, T. Hirayama, T. Yamashita, S. Ohara, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, S. Watanabe, K. Kitagawa, Y. Uwatoko: Phys. Rev. Lett., **114**, 086401 (2015).
- [32] K. Umeo, T. Otaki, Y. Arai, S. Ohara, T. Takabatake: Phys. Rev. B, **98**, 024420 (2018).
- [33] N.D. Dung, T. D. Matsuda, Y. Haga, S. Ikeda, E. Yamamoto, T. Ishikura, T. Endo, S. Tatsuoaka, Y. Aoki, H. Sato, T. Takeuchi, R. Settai, H. Harima, Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn., **78**, 084711 (2009).
- [34] A. Miyake, F. Honda, R. Settai, K. Shimizu, Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn., **81**, SB054 (2012).
- [35] 播磨尚朝: 特定領域研究「充填スクッテルダイト」若手夏の学校, テキスト, p.29 (2006).
- [36] 松波雅治: 特定領域研究「充填スクッテルダイト」若手夏の学校, 発表概要 PA-12 (2006).  
[http://www.cmpt.phys.tohoku.ac.jp/~otsuki/skutt\\_ss/ps/PA-13.pdf](http://www.cmpt.phys.tohoku.ac.jp/~otsuki/skutt_ss/ps/PA-13.pdf)
- [37] 佐藤仁: 放射光, **32**, 147 (2019).
- [38] M. Matsunami, A. Chainani, M. Taguchi, R. Eguchi, Y. Ishida, Y. Takata, H. Okamura, T. Nanba, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, Y. Senba, H. Ohashi, N. Tsujii, A. Ochiai, S. Shin: Phys. Rev. B, **78**, 195118 (2008).

[2022年2月3日受付, 2022年4月14日受理]

©2022 日本高圧力学会