

キラル結晶の右手系・左手系で反転する放射状スピ ン構造を発見

極限コヒーレント光科学研究センター

坂野 昌人、近藤 猛

概要：

自然界には、右手と左手、あるいは右ネジと左ネジのように、鏡に映した姿がもとの姿と重ならないものがあり、これらの性質をキラルであるという(図1)。2つの非等価なキラルな結晶、いわゆる右手系と左手系の結晶は、自然界において、生物学的、化学的、物理的にそれぞれ異なる反応を示す。また、キラルな結晶構造の内部では、電気と磁気がお互いに関係しあうことが知られている[1-3]。一方、固体内電子の電氣的・磁氣的関係を結びつけるためには、スピン軌道相互作用が必要であり、原子番号の大きな重い元素を持つ化合物で特にその作用が強くなる[4-6]。キラルな結晶構造を持ち、かつ強いスピン軌道相互作用を合わせ持つ物質は、非磁性であっても、スピン流などの磁氣的性質を引き出し得ることから、スピントロニクス分野で特に注目されている。しかしながら、その特異な電気磁気特性の起源となるスピン偏極した電子構造を直接的に観測した例がこれまでになく、キラル結晶内の電子とスピンの結合状態は未解明であった。

本研究では、キラルな結晶構造を有するテルル単体を研究対象とし、スピン分解・角度分解光電子分光を用いて、スピン構造の直接観測を行った。重元素であるテルル原子は強いスピン軌道相互作用を有しているため、電子とスピンが強く結合した状態が期待される。我々は、熱濃硫酸で表面処理した際にできる腐食孔の形によって右手系結晶と左手系結晶を判別し、それぞれの試料に対して、詳細な電子構造およびそれに付随するスピン偏極構造を観察した。まず、左手系結晶に対してスピン分解・角度分解光電子分光実験を行い、スピン構造を調べた。その結果、電子の z 方向の運動量が、 z 方向のスピンのみと結合していることが分かった。通常、スピン軌道相互作用は、電子の運動量と垂直な向きにスピンを結合させたがる性質がある。しかし、今回の結果は、それに反して、運動量と平行方向にスピンの結合していることを示している。つまり、スピンの運動量空間において放射状に広がる特異な振る舞いを同定したことになる。さらに、右手系結晶の測定を行うことで、左手系結晶とはスピン構造が反対向きになることを見出し、キラル結晶に起因するスピンの性質を明らかにした[7,8]。

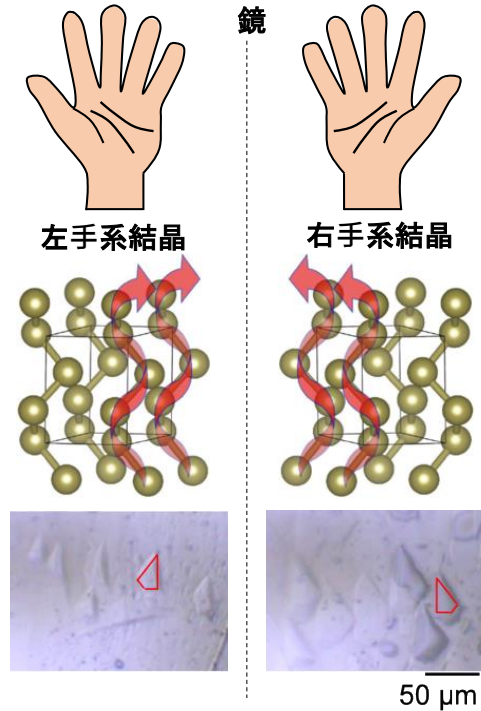


図 1. テルル単体の結晶構造。鏡写しの関係にある左手系結晶(左上)と右手系結晶(右上)が存在する。それらは、熱濃硫酸による腐食孔の形(下段の赤枠)で判別することができる。

実験結果：

角度分解光電子分光(ARPES)測定($h\nu = 63-93$ eV)は、KEKのPhoton FactoryにあるBL28で行ない、スピン分解 ARPES 測定は、広島シンクロトロン放射光センター(HiSOR)のBL-9Bで行なった。結晶のキラリティーは、高温の濃硫酸によって形成される非対称なエッチピットを観察することによって決定した(図1)。図2(a-f)に、光のエネルギーを変えることで図2(g)で色付けする運動量面を網羅するバンド分散を示す。価電子帯は、H点近傍でフェルミレベルと交差するが、その頂点位置はH点より僅かにずれる。一方、 $E-E_F = -0.15$ eVに達する2番目に高いエネルギーのバンド上部はちょうどH点上に位置する。 $E-E_F = -2.0$ eVまで観測し得られたホール型のバンド分散は、第一原理での計算結果と良く一致することを確認した。スピンの自由度を考慮すると、これらは6つの孤立ペア状態(H4, H5、および4つのH6バンド)に割り当てられる[7]。

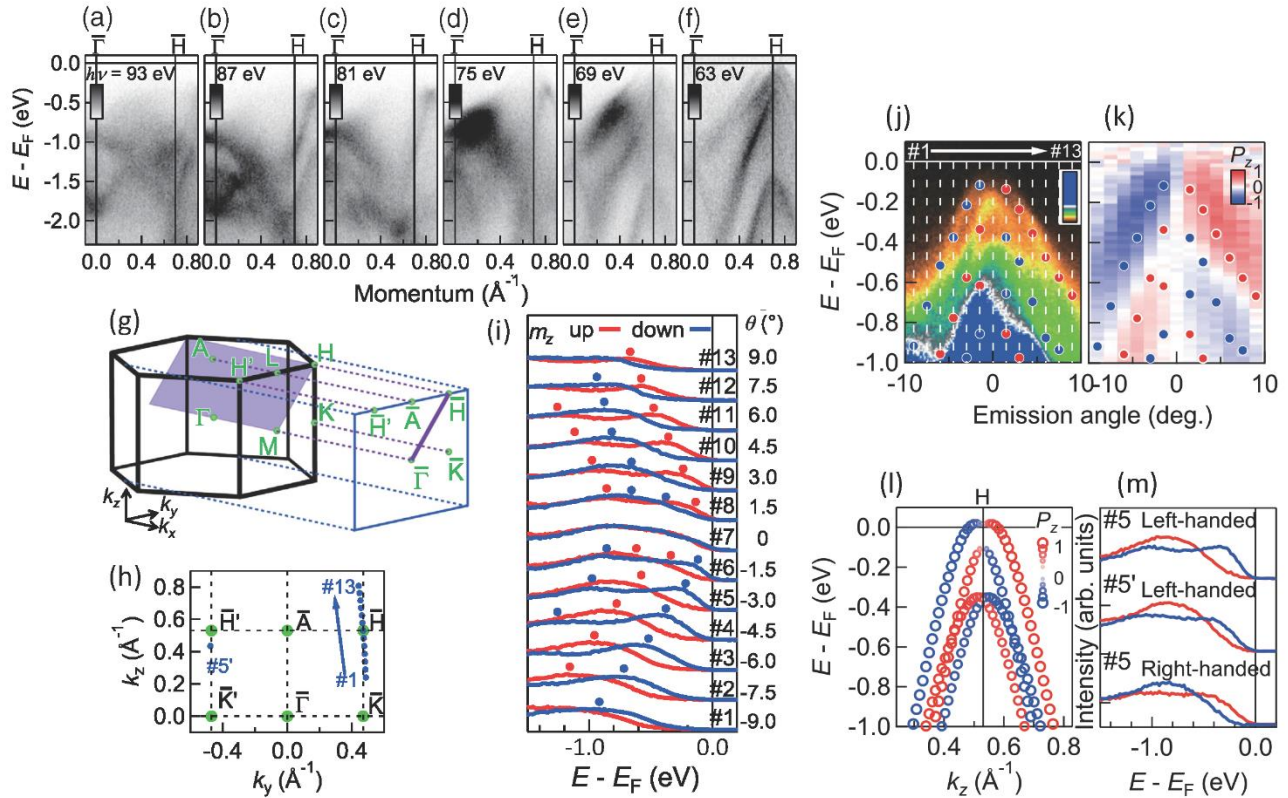


図 2. (a-f) (g) で色付けする運動量面上の様々な運動量カットで測定したバンド構造。 (g) 3 次元のブリルアンゾーンと投影された 2 次元ブリルアンゾーン。 (h) スピン分解 ARPES で測定した k 点 (#1~ #13 および #5') の青丸。 (i) z 軸に沿ったスピン磁気モーメントについて $h\nu = 18$ eV で測定した左手系結晶のスピン分解エネルギー分布曲線。赤(青)色はスピニアップ(ダウン)成分を示す。赤丸と青丸は強度ピークの位置を示す。 (j) 価電子帯の ARPES 画像。白い線は (i) の測定カットを表す。赤丸と青丸は (i) で示すスピン分解スペクトルのピーク位置を示す。 (k) スピン分解 ARPES 画像。左手系結晶に対するスピン分極の z 成分(P_z)をプロットしている。 (l) 価電子帯の k に沿って計算されたスピン分極(P_z)。 (m) #5 (H 点近傍) と #5' (H' 点近傍) で左手系結晶に対し測定したスピン分解スペクトル、および右手結晶の #5 (H 点近傍) で測定したスピン分解スペクトル。

エネルギー的に 1 番高いバンドと 2 番目に高いバンドは二重群の表現(それぞれ H4 と H5)で記述されるためスピン縮退が解ける。D3 対称性から、H 点では正味のスピン分極を必要としないが、H 点から外れると有限のスピン分極が発生することが期待される。

価電子帯のスピン分極を議論するために、スピン分解 ARPES 実験を行った。使用した光子エネルギーは $h\nu = 18$ eV で、1 番目および 2 番目にエネルギーの高いバンドがはっきりと観察された(図 2(j))。図 2(i)は、H 点周りの様々な運動量 k で測定された左手系結晶のスピン分解 ARPES スペクトル(特にここでは z 成分)を示している。重要なことに、スピニアップ(赤)とスピンドアウン(青)の強度間で明確な違いを示し、2 つの大小関係が H 点を境に反転している。一方、他のスピン磁気モーメント成分は、スピニアップとスピンドアウンでほぼ同等の強度を示すことを確認した。#1-#13 [図 2(h)の青丸]で測定された k 点は k_z 方向にほぼ平行に配置されているため、スピン分解

ARPES の結果は、最高エネルギーに位置する価電子帯の H 点周りで、放射状のスピン構造が形成されていることを示している。これは、キラルな結晶構造に特徴的なスピンの性質である。

実験的に決定されたスピン分極バンド分散を図 2(k)に示す。これは、図 2(j)の ARPES 画像に対応するスピン分極の z 成分(P_z)をマッピングしたものである。パネル上の赤丸と青丸は、図 2(i)で示すスペクトルのピーク位置を記している。この測定結果は、図 2(l)の K-H-K(または k_z 方向)に沿った計算結果と一致しており、1 番目および 2 番目にエネルギーが高いバンドでそれぞれ外向きおよび内向きに放射状のスピン構造が形成されることを示している。

ブリルアンゾーン中のH'点とH点とは、同等ではない隅に位置する(図2(h)参照)。これらの2つの k 点は、時間反転とD3対称性によって相互に関係付けられており、同じ外向きの放射状スピン構造がその周りに形成されることが期待される。図2(m)に示すように、同じ左手系結晶の実

験結果(H'点近傍の#5'とH点近傍の#5'で得られたスピ
ン分解ARPESスペクトル)から、確かにそれを確認できた。
キラリ結晶特有の機能をさらに示すために、反対のキラリ
ティーを持つ結晶(右手系結晶)も測定した。その結果、z
方向のスピ分極が左手系結晶の分極とは逆転しているこ
とを観測した(図2(m))。つまり、右手系結晶のスピ
ン構造は左手系結晶の場合とは反対向きとなり、内向きの放射
状となることが明らかとなった(図3)。

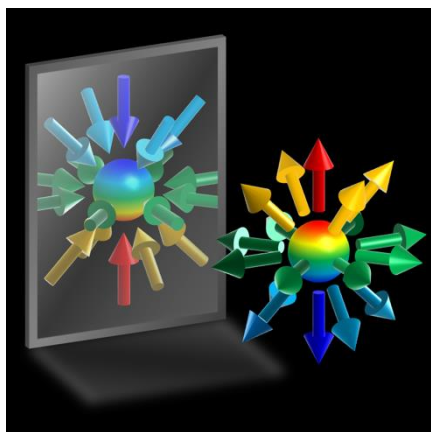


図 3 : テルル単体のスピ構造の概略図。矢印は
スピンの向きを表している。左手系結晶(左)と右
手系結晶(右)は鏡写しの関係にあり、外向き・内
向きの放射状スピ構造が反転する。

まとめと今後の展望 :

今回、最も単純なキラリ結晶であるテルル単体を用いて、
キラリな結晶構造特有のスピ状態を実験的に解明した。
本結果を起点として、今後、様々なキラリ結晶におけるス
ピ状態の解明が進むものと考えられる。また、スピが
電子の運動量と平行に向き放射状となる特異なスピ構造
からは、非従来型のスピエレクトロニクス機能が創発できる可
能性があるため、キラリ構造を有する物質をデバイス応用
させる発展研究が今後期待される。

謝辞 :

本研究は理化学研究所の平山元昭研究員、東京工業大学
科学技術創成研究院の笹川崇男准教授、東京工業大学理学
院の村上修一教授、産業技術総合研究所の三宅隆研究チー
ム長、東京大学の岩佐義宏教授、石坂香子教授、幸埴特別
教授、広島大学放射光科学研究センターの奥田太一教授ら
の研究グループとの共同研究として行われました。この場
をお借りして御礼申し上げます。

[1] L. D. Barron, *Chirality* **24**, 879 (2012).
[2] N. B. Baranova, Yu. V. Boddanov, and B. Ya. Zel'Dovich,
Opt. Commun. **22**, 243 (1977).
[3] V. I. Belinicher and B. I. Sturman, *Sov. Phys. Usp.* **23**,
199 (1980).
[4] G. Dresselhaus, *Phys. Rev.* **100**, 580 (1955).
[5] E. I. Rashba, *Sov. Phys. Solid State* **1**, 368 (1959).
[6] R. C. Casella, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 371 (1960).
[7] M. Sakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **124**, 136404 (2020).
[8] J. Hugo Dil, *Physics* **13**, 45 (2020).

