

結晶内電子状態のスピンの自由度による縮退と分裂

Keyword: スピン軌道結合

1. はじめに

時間反転対称性と空間反転対称性の両方がある場合には、結晶内の電子状態はスピンの自由度での2重縮退が残る。どちらかの対称性が破れた場合はこの縮退は解ける。その性質を利用して、スピンホール効果、マルチフェロイクス、トポロジカル絶縁体、空間反転対称性の破れた超伝導などの新しい研究領域が広がりを見せている。それらの微視的な機構については、相対論的効果である原子内の「スピン軌道結合」とその役割を正しく理解することが重要である。

2. 時間反転対称性と空間反転対称性

電子は2つの向きを持っている。運動の向き（極性ベクトル）とスピン角運動量の向き（軸性ベクトル：以下、スピンの向き）である。時間反転で、これらの向きは反対になる。空間反転では運動の向きは反対になるが、スピンの向きは変わらない。波数ベクトル \mathbf{k} とスピンの向き (\uparrow/\downarrow) を用いて

$$\text{時間反転対称性: } E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(-\mathbf{k}, \downarrow)$$

$$\text{空間反転対称性: } E(\mathbf{k}, \uparrow) = E(-\mathbf{k}, \uparrow)$$

と書くことができる。両方の反転対称性があれば、同じ向きに進む反対向きのスピンを持つ2つの電子状態は縮退する。これがスピンの自由度による電子状態の縮退である。時間反転が破れて同じ \mathbf{k} の2つの電子状態が交換分裂した場合でも空間反転の縮退が残る場合があり、空間反転だけが破れた場合でも時間反転の縮退は残る。後者はクラマース縮退と呼ばれ、縮退する状態がクラマースペアである。

仮にスピン空間が実空間と分離されていたら、スピンの自由度による縮退はいつでも残る。相対論的効果である「スピン軌道結合」がスピンの自由度によるエネルギー分裂に欠かせない。

3. 反対称スピン軌道相互作用

結晶内の一電子状態の波動関数は $u_{k\sigma}(\mathbf{r})$ を結晶格子の周期性を持つ関数として、

$$\psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{k\sigma}(\mathbf{r})$$

と書ける。 \mathbf{k} は \mathbf{a} 離れた格子点に属する基底との位相差 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}}$ を表し、 σ はスピンの自由度を表す。時間反転した状態を $\bar{\sigma}$ とすると、 $\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})$ と $\psi_{k\bar{\sigma}}(\mathbf{r})$ がクラマースペアである。 $\mathbf{k} \neq 0$ での $\psi_{k\sigma}(\mathbf{r})$ と $\psi_{k\bar{\sigma}}(\mathbf{r})$ の縮退は空間反転が破れると解けるが、その原因は一般に「反対称スピン軌道相互作用」によるものとされている。

空間反転対称性が破れた場合は基底関数が空間反転に対する偶奇で混ざるので、 $u_{k\sigma}(\mathbf{r})$ は偶の波動関数 (s, d 電子)

と奇の波動関数 (p, f 電子) の線形結合となる。例えば、 z 軸に垂直な鏡映面がない場合は s 電子 (偶 \oplus) は p_z 電子 (奇 \ominus) とのパリティ混合基底 (parity hybrid basis) を作る。

$$u_{k\sigma}(\mathbf{r}) = (\text{偶}\oplus)_{\uparrow} + (\text{奇}\ominus)_{\uparrow}$$

$u_{k\sigma}(\mathbf{r})$ と $u_{k\bar{\sigma}}^*(\mathbf{r})$ はそれぞれ同じ混成をするので縮退は残る。

ここでスピン軌道結合を考慮すると、 $(\text{奇}\ominus)_{\uparrow}$ は磁気量子数の異なる波動関数を伴う。スピンの反対向きの p_x や p_y であるが、簡単のために $(\text{奇}\oplus\ominus)_{\downarrow}$ と書く。 $u_{k\sigma}(\mathbf{r})$ はスピン・パリティ混合基底 (spin-parity hybrid basis) となる。

$$u_{k\sigma}(\mathbf{r}) = (\text{偶}\oplus)_{\uparrow} + (\text{奇}\ominus)_{\uparrow} + (\text{奇}\oplus\ominus)_{\downarrow}$$

$$u_{k\bar{\sigma}}^*(\mathbf{r}) = (\text{偶}\oplus)_{\downarrow} + (\text{奇}\ominus)_{\downarrow} + (\text{奇}\oplus\ominus)_{\uparrow}$$

この基底に対して隣接格子点間の混成を考えると、基底間でパリティの異なる $(\text{偶}\oplus)_{\uparrow}$ と $(\text{奇}\oplus\ominus)_{\uparrow}$ の間にパリティ混成 (parity mixing) が生じる。 x 方向では、 $2\sigma_y \sin(k_x a_x)$ の係数を持つ跳び移り積分 ($sp\sigma$) のパリティ混成となる。 σ_y はパウリのスピン行列 $\begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$ であり、 y 方向で反対向きのスピン状態が分裂する。「ラシュバ型スピン軌道相互作用」と呼ばれているものと同じ形である。

この分裂の大きさを決めている主要なエネルギーは隣接格子点の基底間のパリティ混成であり、原子の中間領域にある電場に関連付けられるような相対論的効果ではない。

4. パリティ混合分裂

空間反転対称性の破れた時に見られるスピンの自由度による縮退が解ける原因は、基底関数のパリティ混合による隣接格子点の基底間のパリティ混成である。これはパリティ混合分裂 (parity violation splitting) と呼ぶのが相応しい。

閃亜鉛鉱型結晶における「スピン軌道相互作用」はドレッシェルハウス型と呼ばれている。結晶の点群 (T_d) の奇数次の不変量は3次 (xyz) から始まるので、 s 電子と p 電子だけでは混合基底を作れない。HgSeでは混合基底に d 電子が寄与するので、大きなパリティ混合分裂が期待できる。

スピン軌道結合を考慮したスピン混合基底は空間反転対称性が破れるだけで大きなパリティ混合分裂が期待できる。隣接格子点間のパリティ混成のエネルギーの大きさは $\pm eV$ 程度にもなるので、わずかな原子内パリティ混合でも大きなパリティ混合分裂を生じさせることができる。このため結晶表面では大きな分裂が見られる場合がある。

5. 原子内スピン軌道結合

原子内のスピン軌道結合は相対論的な中心力場のディラック方程式を非相対論的な形に変形したときに現れ

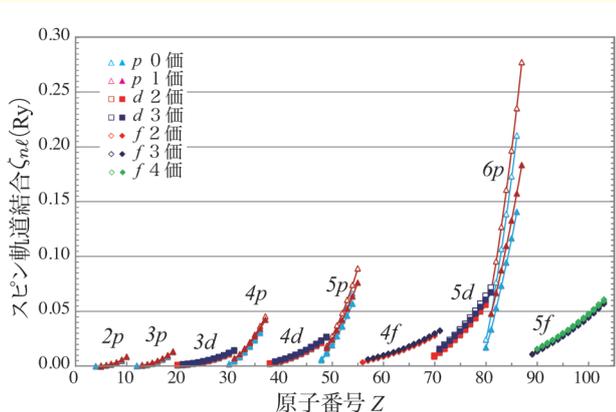


図1 スピン軌道結合の大きさ ζ_{nl} . 横軸の原子番号 Z によって対象とする n と ℓ が変わっていく. $Z=58$ の Ce^{3+} の ζ_{5f} は実はそれほど大きくない. 白抜き記号は電子質量の相対論的補正なしで, 塗りつぶした記号は補正あり.²⁾ $6p$ 電子では電子質量の相対論的補正の効果も顕著になる.

る.¹⁾ nl (n と ℓ は主量子数と軌道角運動量子数)で指定される一電子状態のスピン軌道結合は, ℓ と s を軌道角運動量とスピンの演算子, $V(r)$ を原子の球対称ポテンシャルとして,

$$\left\langle \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right\rangle_{nl} (\mathbf{\ell} \cdot \mathbf{s}) = \zeta_{nl} (\mathbf{\ell} \cdot \mathbf{s})$$

と書ける. ここで, ζ_{nl} は nl で指定される波動関数で期待値をとったスピン軌道結合の大きさである.

$V(r)$ が原子番号 Z に比例しているように見えるので, ζ_{nl} は Z に比例して大きくなる,との誤解がある. 実際は波動関数は Z に応じて変化するので $\zeta_{nl} \sim Z^4$ と説明するものが多い. 同じ (nl) に対してなら,この理解は悪くない.

図1に計算で求めた ζ_{nl} を示す. ζ_{3d} と ζ_{4d} と ζ_{5d} はそれぞれ異なる Z 依存性を示す. だから, NiとPdの d 電子のスピン軌道結合の大きさを Z で比較することはできない.

ζ_{nl} を動径方向 r の関数として求めると,その大きさは波動関数の最初のピークまででほぼ決まっている.³⁾ 価電子の波動関数は内殻電子と直交するために核近傍にも僅かながら存在し, ζ_{nl} の大きさは強い引力がはたらく核近傍でほぼ決まる. まさに相対論的效果である. だから,結晶に外場を加えたくらいでは ζ_{nl} の大きさは変わらない. ただし,価数(価電子の数)が変わると自身の波動関数も少し変化するので ζ_{nl} の大きさも少し変わる.

図1から ℓ の違いも分かる. ℓ が大きく,いわゆる遠心力の効果で核近傍の存在確率が小さくなると,核近傍の強い引力の影響が少なくなるので ζ_{nl} は小さくなる.

6. スピン軌道結合とパリティ混合分裂の関係

さて,パリティ混合分裂にスピン軌道結合の大きさが現れないのに実験的には大きな ζ_{nl} の電子に対して大きな分

裂が見られるのは何故であろうか.

パリティ混合分裂の原因はスピン・パリティ混合基底の時間反転対の間でのパリティ混成である. 球対称で軌道縮退がある場合は,スピン基底(↑と↓)が混ざる割合は ζ_{nl} の大きさによらない. しかし,結晶中では結晶場が軌道縮退を解くので,結晶場が大きい場合はスピン軌道結合によるスピン基底の混ざりを抑制する. つまり,よく混ざったスピン混合基底を作るには結晶場比べてスピン軌道結合が大きい必要がある.

スピン軌道結合によってスピン混合基底を作り,さらに奇数次のポテンシャルの効果で基底がパリティ混合をすることで,パリティ混成による分裂が生まれるのである.

7. 反強磁性状態のスピン分裂

さらに理解を深めるために反強磁性状態を考えよう. スピンの向きが互いに逆向きの磁性原子位置(A と B)が対称操作で入れ替わる場合である. 結晶内でスピンの向きが決まれば,跳び移り積分の方向とスピンの向きが固定されるので,その意味でスピン軌道結合は考慮されている.

反対向きスピンの原子位置が空間反転で結ばれている場合は,時間反転($A_{\uparrow}B_{\downarrow} \rightarrow A_{\downarrow}B_{\uparrow}$)と空間反転($A_{\downarrow}B_{\uparrow} \rightarrow B_{\downarrow}A_{\uparrow}$)で \mathbf{k} とスピンの向きは元に戻るので,電子状態の縮退は残る. 空間反転はスピンの向きは変えないので,スピンの方向にはよらない. この時, \mathbf{k} と $-\mathbf{k}$ の縮退は保証されない.

反強磁性状態の反対向きスピンの空間反転以外の空間対称操作で結ばれている場合は,その対称操作により不変にならない \mathbf{k} では縮退が解ける.⁴⁾ スピン1/2のスピン軌道結合を考慮すると,さらに縮退が解ける場合がある.

8. おわりに

結晶内の電子状態のスピン自由度による分裂の微視的な起源について理解が深まり,空間反転対称性の破れに起因した新しい物性の発現や,それを用いた機能性物質の開発がさらに進むことを願っている. これまでの解説も合わせて参考にしていただければ幸いである.⁵⁾

参考文献

- 1) 例えば, D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, 3107 (1977).
- 2) M. Kakihana et al., J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 033701 (2015).
- 3) T. Kawai et al., J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 064717 (2008).
- 4) M. Naka et al., Nat. Commun. **10**, 4305 (2019).
- 5) 柳瀬陽一, 播磨尚朝, 固体物理 **46**, 229 (2011); **46**, 283 (2011); **47**, 101 (2012); 播磨尚朝, 固体物理 **55**, 517 (2020).

播磨尚朝 (神戸大学大学院理学研究科 hh@kobe-u.ac.jp)

(2022年11月30日原稿受付)