

対称性指標を用いたトポロジカル物質探索

工学系研究科物理工学専攻博士 2 年

松ヶ谷 明史

理学系研究科物理学専攻修士 2 年

小野 清志郎

著者紹介

松ヶ谷 明史 工学系研究科物理工学専攻渡辺研究室所属で、主に DFT 計算による既約表現の計算プログラムの構築、物質探索を担当した。

小野 清志郎 理学系研究科物理学専攻押川研究室に所属し、対称性指標を超伝導体へと拡張する研究を行ってきた。本研究では対称性指標の計算、DFT 計算による既約表現の計算プログラム構築に貢献した。

背景と目的

数学の概念である「トポロジー」が、物理学においても重要視されている。近年、非自明なトポロジーをもつ物質の探索が精力的に行われてきた。

トポロジカルに自明かどうかはトポロジカル不変量を計算することによって区別されるが、一般に物質中のトポロジカル不変量を定義通り計算するのは容易ではない。しかし結晶対称性の存在下では、トポロジカル不変量そのもの、あるいは整数値をとるトポロジカル不変量の剰余を結晶対称性の情報を利用して容易に計算することができる。この対称性とトポロジーの関係を利用した原初の例は Fu-Kane 公式である。この公式は、時間反転対称性と空間反転対称性を有する絶縁体のトポロジカル不変量を、占有バンドのブロッホ関数の空間反転対称性の固有値の積で計算できる。近年このアイデアを拡張して、高対称点のブロッホ関数の対称性の既約表現から、物質のトポロジーを検出する対称性指標[1,2]が提案され、Fu-Kane 公式は 230 個の空間群全てに拡張された。さらに、密度汎関数理論 (DFT) 計算から得られる波動関数の既約表現を用いることで、実際の物質の対称性指標を計算することができる。この方法はデータ駆動的物質探索と相性が良く、その結果多数の非磁性トポロジカル絶縁体候補物質が発見された[3-5]。

本研究では、絶縁体以外の非自明なトポロジーをもつ物質として、磁性トポロジカル物質に着目した。磁性トポロジカル物質には、磁性トポロジカル絶縁体や磁性ワイル半金属における異常量子ホール効果、スキルミオン結晶におけるトポロジカル量子ホール効果といった独特な物理現象が現れることが知られ、精力的に研究がなされている。また、磁性トポロジカル物質に現れる磁壁やスキルミオンのような磁気構造を

制御することで、よりエネルギー効率の高い記憶媒体が実現可能になるなど、応用上の観点からも注目されており、その候補物質としても重要である。

しかし、磁性トポロジカル絶縁体の候補物質は依然として少ない。そこで、本研究では磁性物質に対する対称性指標[2]を用いて、磁性トポロジカル物質の候補を理論的に提案することを目的とした。

手法(概論)

物質のトポロジカルな性質を判定するには、大まかに2つのステップがあり、それぞれを松ヶ谷と小野が担当している。1つ目は松ヶ谷が担当するDFT計算であり、2つ目は小野が担当する対称性指標の計算である。以下、それぞれを順に説明する。

1. DFT計算によるバンド図、バンドの持つ指標の計算

密度汎関数理論(DFT)計算は、物質の結晶構造だけを元にして、物質中の電子が持つエネルギー、波動関数を第一原理的に求める計算手法であり、物性を理論的に見積もる手法として広く普及している。本研究では、バンド図と各バンドが持つ指標を求めるためにDFT計算を利用した。

DFT計算を行う数値計算パッケージとしてQuantum Espresso(QE)を用いた。また、磁性物質のデータベースであるMAGDATA[6,7]から目的物質の結晶構造や磁気構造のデータをダウンロードし、SeeK-path[8,9]を併用してQEの入力ファイルを作成した。このように、結晶構造や磁性構造などを半自動的にQEへ読み込ませ、多種多様な物質計算を効率よく、間違いのないよう実行できるようにした。

目的の物質について、QEの標準的な機能によってバンド図を作成し、フェルミエネルギー近傍におけるギャップの有無によって絶縁体/半金属/金属かを判別する。対称性指標はバンド分散がフェルミエネルギーをまたいで変化しない限り保たれるという性質を持つが、物質が金属で、フェルミエネルギー近傍に多数のバンドが存在するような場合は、フェルミエネルギーより小さいエネルギーを持つバンドの組み合わせが現実の物質を再現しているかどうか信憑性に欠けるため、あらかじめ候補から除外した。

さらに、対称性指標の計算に必要な、各バンドの持つ指標をQEの出力から計算する。指標 $\chi_{n\vec{k}}$ は以下の式で定義される。

$$\chi_{n\vec{k}}(g) = \langle \psi_{n\vec{k}} | g | \psi_{n\vec{k}} \rangle$$

ここで、 n はバンドのエネルギー準位、 \vec{k} は波数、 g は対称操作、 $\psi_{n\vec{k}}$ はバンドの波動関数である。波動関数や対称操作といった情報は、qe2respackを利用してQEの出力から読み出し、その情報から自作プログラムによって指標を計算した。この結果をMathematicaのプログラムへ読み込ませ、対称性指標の計算を行う。

2. 対称性指標の計算

対称性指標は、占有バンドを持つ空間群 G の小群 $G_{\vec{k}}$ の既約表現をもとに、物質のトポロジカルな性質を判定することを可能にする。定義について順を追って説明する。

初めに、バンド構造に現れる各既約表現の数を、各対称性の高い波数点(以下、高対称点と呼ぶ)において数え上げ、次のようなベクトルを構成する。

$$b = \left(n_{\vec{k}_1}^{\alpha_1}, n_{\vec{k}_1}^{\alpha_2}, \dots, n_{\vec{k}_2}^{\beta_1}, n_{\vec{k}_2}^{\beta_2}, \dots \right)$$

ここで、 α, β は既約表現を区別する添字、 \vec{k} は高対称点、 n は波数 \vec{k} 上に現れる既約表現 α の個数である。このベクトル b は、断熱的な変形に対して不変であり、ベクトル b を比較することで物質相を区別することができる。ある対称性のもとで、バンド構造が持ち得るベクトル b の集合を{BS}と定義する。ただし、のちの便利のために、ベクトル b の要素、すなわち n として、負の数も許すようにする。これにより、{BS}はベクトル空間を成す。

一方で、トポロジカルに自明な絶縁体として原子極限絶縁体を考える。原子極限絶縁体とは、対称性を満たすように孤立原子を配置したモデルであり、定義から絶縁体であり、トポロジカルにも自明である。ここで、あり得る原子極限絶縁体に現れるベクトル b の集合を{AI}として、{AI}に含まれないベクトル b を持つバンド構造をトポロジカルなバンド構造と定義する。ここで、{BS}と同様に{AI}の要素にも負の n を許すように定義する。定義から、{AI}は{BS}の部分空間である。

指標群 X_{BS} は、これら{BS}と{AI}の商群として、以下のように定義される。

$$X_{BS} = \{BS\}/\{AI\}$$

ここで、磁気空間群においては一般に{BS}と{AI}の次元が一致し、 X_{BS} は有限群 $\mathbb{Z}_{n_1} \times \mathbb{Z}_{n_2} \times \dots \times \mathbb{Z}_{n_N}$ になることが知られている[2]。あるバンド構造において、それが持つベクトル b が X_{BS} の自明な元に対応するときは、それが原子極限絶縁体のバンド構造へ(高対称点のギャップを閉じずに)断熱的に接続できるということを意味している¹。逆に、 X_{BS} の自明でない元に対応するベクトル b を持つバンド構造はトポロジカルな性質を持つ。このとき、トポロジカルな性質としてどのような物質相が現れるかは、考慮している対称性と、属する X_{BS} の元によって異なる。

本研究では、1.のDFT計算によって得られた指標を元に、Mathematicaの自作プログラムで、バンドを持つ既約表現を特定し対称性指標を求め、物質のトポロジカルな性質を判定した。

¹ 原子極限絶縁体に高対称点のギャップを閉じずに断熱的に接続できることは必ずしもトポロジカルに自明であることを意味しない。例えば時間反転のない2次元系で n 回回転対称性を有する系では X_{BS} はChern数 C のmod n に対応しているが、 $C=n$ は非自明であるが X_{BS} の自明な元に対応する。

結果、展望

Mn 化合物、Fe 化合物を中心に 40 種程度の磁性物質について、そのバンド構造やトポロジカルな性質を調べた。そのほとんどが金属か、絶縁体/半金属の中でもトポロジカルに自明なものばかりであったが、その中で CaFe_2As_2 がトポロジカルに非自明な性質を持つことを発見し、その物性についてより詳しく調査した。以下に、 CaFe_2As_2 の結晶、磁気構造と、Hubbard- $U=2$ 、スピン軌道相互作用ありの場合について DFT 計算で得られたバンド構造を示す。

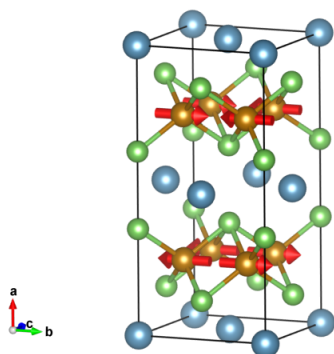


Figure 1 CaFe_2As_2 の結晶、および磁気構造[6,7]

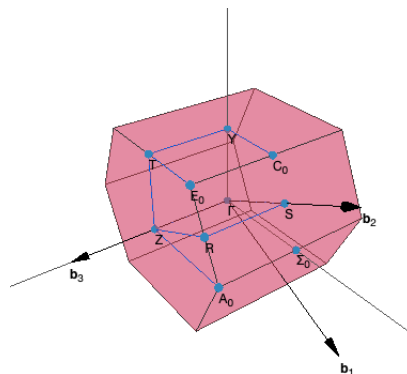


Figure 2 CaFe_2As_2 のブリルアンゾーン[8,9]

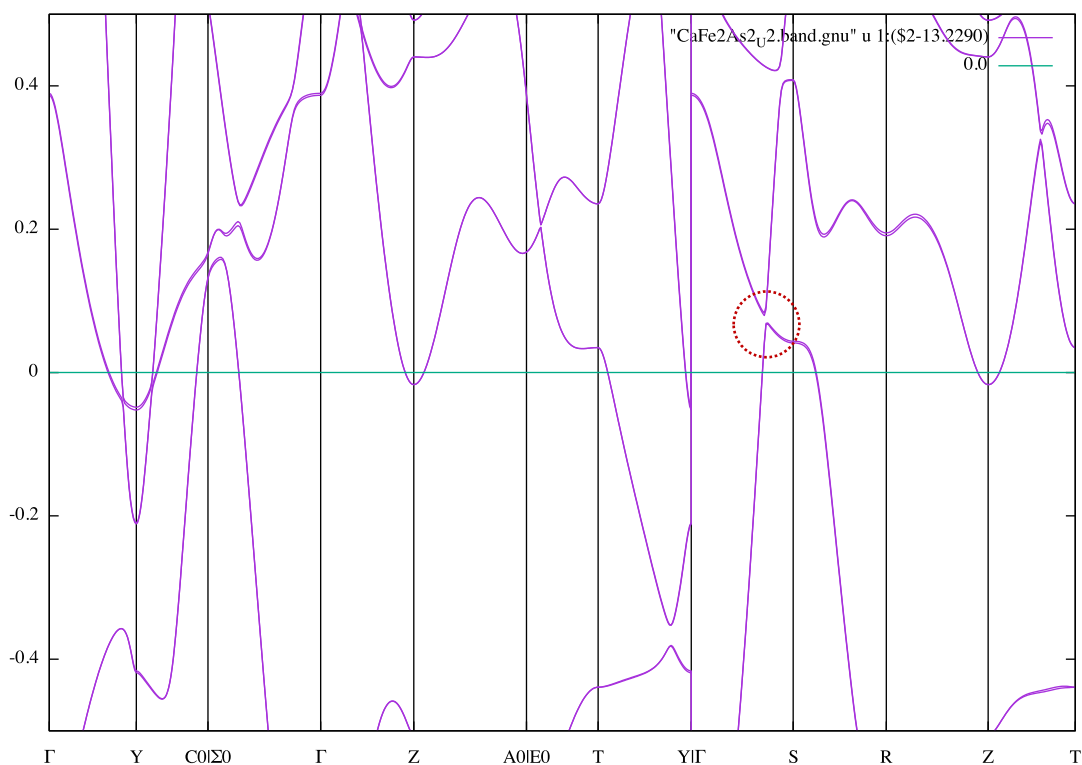


Figure 3 CaFe_2As_2 のバンド構造

CaFe₂As₂の磁気空間群は C_{4m}ca (#64.480)であり、空間反転対称性を有する。空間反転対称性を持つ系では、占有バンドの空間反転対称性の固有値からトポロジーを判定することができる[2]

$$\mu = \sum_{\vec{k} \in \text{TRIM}} \frac{n_{\vec{k}}^+ - n_{\vec{k}}^-}{2}.$$

ここで、 $n_{\vec{k}}^{\pm}$ は空間反転対称性の固有値 ± 1 を持つ占有バンドの数である。この指標から、この物質のバンド構造がギャップレスであればワイル半金属であり、ギャップフルであれば高次トポジカル絶縁体であると判定された。バンドがブリルアンゾーンの全域で二重縮退しているが、これは結晶が空間反転と時間反転の組み合わせである対称性を持っており、クラマース縮退が起こっているためである。

ここでバンド図を見ると、 Γ -S 線上のフェルミエネルギー近傍 (Figure 3 赤丸の箇所) に線形の分散が確認でき、ワイル半金属に特有なワイルノードのように見える。この点の近傍について、数値的にモノポールチャージを計算した[10]ところ、スピン軌道相互作用のある場合においては自明な値となっていた。しかし、前述した空間反転と時間反転の組み合わせである対称性と、それによる二重縮退のために、モノポールチャージが逆のワイルノードが重なっている可能性がある。そこで、スピン軌道相互作用のない場合について同様に計算したところ、スピニアップのバンド構造についてモノポールチャージが非自明な値になることを確認し、ワイルノードであることを確かめた。すなわち、CaFe₂As₂ はスピン軌道相互作用のない極限で、スピニアップとスピンドアウンのバンド構造がそれぞれ Γ -S 線上にワイルノードを持つワイル半金属であり、それが対称性によって二重縮退して重なっており、全体としてはディラック半金属になっていることがわかった。ここにスピン軌道相互作用が加わると、スピニアップとスピンドアウンのバンド構造に混成が起こってワイルノードに小さなギャップが開き、高次トポジカル絶縁体になる。実際、数値誤差の可能性は否定できないものの、スピン軌道相互作用がある場合の計算ではこの点の周りでわずかにギャップが開いていた。

Ca を同族元素で置き換えた SrFe₂As₂, BaFe₂As₂ も近いバンド構造を持つことが期待され、特に Hubbard-U やスピン軌道相互作用の強さ、フェルミエネルギー近傍に現れるバンドが変化することによって、ワイル半金属、高次トポジカル絶縁体の候補物質として、より適切である可能性がある。しかし、当該物質群は強相関効果が大きい物質であることが知られており、実際に、自分たちの DFT 計算で得られた磁化は実験的に得られた値より 2-3 倍程度大きくなってしまっている。これらの物質については、より高度な数値計算手法によって正しくその性質を見積もること自体が重要な研究対象となっており[11,12]、従って、通常の DFT 計算に基づく手法から導かれる本研究の結果については、正確性に欠けるのが実情である。

一方で、本研究のまとめとして、計算を進めるにあたり作成、利用した、Quantum Espresso(QE)の出力から各バンドの指標表を作成する Fortran プログラムを整備し、公開するための取り組みを行っている[13]。

QE の標準的な機能では、空間群がノンシンモフィックな場合は既約表現を計算することができず、対称性指標を求めることができない。そのため、本研究では QE が出力した波動関数のデータから直接指標を求めるプログラムを作成し、対称性指標の計算に利用している。このプログラムを公開することで、他の誰でも QE の計算結果から指標を求め、対称性指標の計算に利用できるようになる。同様に既約表現を求めるプログラムの公開が WIEN2k や VASP について行われている[14,15]。しかし、WIEN2k や VASP はライセンスを購入する必要があるのに対して、QE はフリーソフトウェアであるためより多くの需要があると考えている。また、現在は先行研究[4,14]も含めて、非磁性の場合にしか完全には機能しないが、将来的に磁性がある場合も機能するよう改良していきたい。

謝辞

本研究の遂行にあたりご協力いただいた渡辺悠樹先生と野村悠祐さんに感謝いたします。また、自発融合研究の機会を与えてくださった MERIT プログラムに感謝いたします。

参考文献

- [1] H.C. Po, A. Vishwanath, and H. Watanabe, *Nat. Commun.* **8**, 50(2017).
- [2] H. Watanabe, H.C. Po, and A. Vishwanath, *Sci. Adv.* **eaat 8685**, (2018).
- [3] T. Zhang, *et al.*, F. Tang, *et al.*, *Nature*, **566**, 475-479 (2019).
- [4] M. G. Vergoniry, *et al.*, *Nature*, **566**, 480-485 (2019).
- [5] F. Tang, *et al.*, *Nature*, **566**, 486-489 (2019).
- [6] S. V. Gallego, *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, **49**, 1750-1776 (2016).
- [7] S. V. Gallego, *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, **49**, 1941-1956 (2016).
- [8] Y. Hinuma, *et al.*, *Comp. Mat. Sci.* **128**, 140 (2017).
- [9] A. Togo, and I. Tanaka, arXiv:1808.01590 (2018).
- [10] M. Hirayama, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 041002 (2018).
- [11] P. Hansmann, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 197002 (2010).
- [12] A. Toschi, *et al.*, *Phys. Rev. B* **86**, 064411 (2012).
- [13] A. Matsugatani, S. Ono, Y. Nomura, and H. Watanabe, in preparation.
- [14] F. Tang, *et al.*, *Sci. Adv.* **5**, eaau 8725 (2019).