

# 研究終了報告書

## 「対称性の表現に基づくトポロジカル材料の探索」

研究期間：2019年10月～2022年4月

研究者：渡邊 悠樹

### 1. 研究のねらい

トポロジカル相に関する研究が世界中で活発に行われている。考える対称性のもとであり得る全てのトポロジカル相を理論的に分類する研究の結果、従来のトポロジカル絶縁体だけでなく、自由電子系に限ってもトポロジカル半金属や高次トポロジカル絶縁体など様々な可能性があることがわかってきた。一方、それらを実現する具体的な物質の探索は分類理論ほどの進展を見せていない。この一因として、第一原理計算などにより得られたバンド計算結果に基づいてその物質のトポロジカルな性質を調べることは既存の方法では容易ではないということが挙げられる。これは、具体的なトポロジカル指標の表式が複雑だったり、滑らかなゲージ固定が必要だったり、そもそもどのトポロジカル指標を計算すればいいのか明らかではないためである。

この点を解決するために、我々は最近、バンド構造が持つ対称性の表現に基づいて様々なトポロジカル指標を簡便に判定する「対称性指標の方法」と呼ばれる手法を提案した。この手法には、予めターゲットとなるトポロジカル相やトポロジカル指標の表式を知っている必要はなく、さらに高対称波数における空間群の表現というごく限られた情報に基づいてトポロジーが判定ができるという利点がある。そのため網羅的な物質探索に組み込むことが可能であり、実際にトポロジカル絶縁体やトポロジカル半金属の物質探索に利用されてきた。しかし、この方法は元々トポロジカル絶縁体のための手法であり、トポロジカル超伝導体やトポロジカル磁性体への拡張は自明ではなかった。

本研究のねらいは、まずこの「対称性指標の方法」を既存をトポロジカル超伝導やトポロジカル磁性体へと拡張することである。その上で、バンド計算パッケージの出力に基づいて利用できるようにソフトウェアなどを整備する。理論構築や計算ツール整備と並行して、これらを積極的に公開していくことによって、対称性指標の方法を普及させ、トポロジカル物質探索の発展を加速させたい。さらにこの手法に基づいて実際に効率的な物質探索を行い、新しいトポロジカル物質を提案することを最終目標とする。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

対称性指標の方法のトポロジカル超伝導への拡張およびこれに基づいた物質探索に関しては、概ね研究計画通りに進めることができた。まず計画通り、対称性指標の方法を一般的な形で超伝導体へと拡張した。具体的には、自明な超伝導の定義を見直すことで、逆にトポロジカル超伝導に対応する既約表現の組み合わせが明らかにするなどの進展があった。また Quantum Espresso による第一原理計算の出力に基づいてバンドの既約表現を読み出すプログラムを構築し、公開した。これらの発展に基づいて、実際にデータベース上の物質に対して超伝導相のトポロジーを網羅的に調べ上げわかりやすくまとめたウェブサイトを公開した。さら

に、第一原理計算結果に基づいて超伝導相のトポロジーを判定するサブルーティンを構築し、誰でも利用可能なように公開した。しかし、現時点ではまだ具体的な物質提案にまでは至っておらず、今後も継続して取り組んでいきたいと考えている。

この他にも、対称性に基づいたトポロジカル物質探索を目指して幾つかの研究に取り組んだ。近年、絶縁体の結晶の角に素電荷  $e$  の分数の大きさの電荷が局在する可能性が指摘されていた。しかし、分数角電荷がどのような対称性のもとでどのような場合に出現するのかといった条件が明らかになっておらず、そのため具体的にどのような物質例があるのかも知られていなかった。

そこで我々は、まず、物質のバルクの分極が物質表面の電荷と対応する、という「トポロジカルに自明な絶縁体のバルク・エッジ対応」を一般化し、バルクの電気多極子がヒンジや角に現れる分数電荷と対応することを突き止めた。この理論に基づいて具体的な物質の候補を検討したところ、なんとイオン結晶、特に塩という非常にありふれた物質が  $e/8 \pmod{e/4}$  という分数電荷を結晶の角に持つことを突き止めた。角に分数電荷が蓄積されることは、試験電荷に働くクーロン力を測定することによって原理的に実験の可能性も議論した。

この研究では、電気分極(双極子)を一般化した四極子あるいは八極子がヒンジ・コーナーに局在する分数電荷を予言するという結論が得られた。それでは、軌道磁化を一般化した高次軌道磁化なるものは存在しないのだろうかといった考察を行った。結果的にはこれは難しいことがわかったが、代わりに以下に述べるような幾つかの成果が得られた。

## (2) 詳細

研究テーマ A 「対称性指標の方法のトポロジカル超伝導への拡張およびこれに基づいた物質探索」

この研究テーマに対しては大きく2つの成果が得られた。1つ目は、対称性指標の方法を一般的な形で超伝導体へと拡張することに成功したことである。まず weak-pairing assumption を用いると、常伝導相のバンド構造が持つ表現と、超伝導ペア関数の性質に基づいて、超伝導相の擬粒子スペクトラムの表現を導くことができることがわかった [S. Ono, Y. Yanase, [HW](#), Phys. Rev. Research 1, 013012 (2019)]。また、自明な超伝導の定義を見直すことで、逆にトポロジカル超伝導に対応する既約表現の組み合わせが明らかになった [S. Ono, H. C. Po, [HW](#), Sci. Adv. 6, eaaz8367 (2020)] これにより与えられた超伝導体がトポロジカルかどうかを簡便に調べることが可能になり、「トポロジカル結晶超伝導体」や「高次トポロジカル超伝導体」などさまざまな種類のトポロジカル超伝導体の候補物質を探索する指針となると期待している。さらに、Quantum Espresso を用いた常伝導相のバンド計算の結果から、高対称点の表現を求めるプログラムを構築し、公開した[A. Matsugatani, S. Ono, Y. Nomura, [HW](#), Computer Phys. Commun. 264, 107948 (2021)]。これによってトポロジカル物質探索を遂行する準備が整ったことになる。さらに、対称性指標の方法に関しては雑誌「固体物理」で全5回に分けて連載し、方

法論の普及に努めた。

2つ目の成果は、実際にこれらの手法、ツールに基づいて、データベース上の物質に対して超伝導相のトポロジーを網羅的に調べ上げたことである[F. Tang, S. Ono, X.-G. Wan, H. Watanabe, arXiv:2106.11985.]. データベース上の各物質に対してバンド計算を実施し、その常伝導相の表現を得る。続いて、超伝導ペア関数の表現を1つ仮定し、超伝導相の擬粒子スペクトラムの持つ表現を得る。これを用いて超伝導の対称性指標の方法からトポロジーを判定した。仮定する超伝導ペア関数の表現によって得られる結果が変わるため、このアプローチでは、「超伝導ペア関数がこの表現だった場合には、超伝導相のトポロジーはこうなる」という場合分け結果の列挙しか原理的にできないが、それでも実験結果と比較することで正しいペア関数の同定に役立つと期待している。また、データベース上にない新しい物質や、ユーザー独自の計算条件にも対応できるように、第一原理計算結果の出力ファイルに基づいて、超伝導相のトポロジーを判定するサブルーティンを構築し、誰でも利用可能なように公開した。

#### 研究テーマB 「結晶の角の分数電荷に関する理論の構築とそれに基づく物質探索」

近年、絶縁体の結晶の角に素電荷  $e$  の分数の大きさの電荷が局在する可能性が指摘されていた。しかし、どのような絶縁体がどのような条件のもとで分数角電荷を持つのか、どのようなバルクの量が分数角電荷と対応するのかが明らかではなかった。特に、ヒンジやコーナーに表面状態をもつ「高次トポジカル絶縁体」と混同されて議論されることが多かったため、ブロッホ関数持つベリー位相が非自明である必要があるのではないかという誤解があった。これらの混乱の結果として、具体的にどのような物質例があるのか知られていなかった。

そこで我々は今回のさきがけ研究で、まず、物質のバルクの分極が物質表面の電荷と対応する、という「トポジカルに自明な絶縁体のバルク・エッジ対応」を一般化し、バルクの電気多極子がヒンジや角に現れる分数電荷と対応することを突き止めた[H. Watanabe and S. Ono, Phys. Rev. B 102, 165120 (2020)]. 一般には電気多極子の表式には表面の再構成などに起因する不定性があるため、うまくバルク量として定義されるためには点群の対称性が必要であることがわかった。これらの対称性のもとでバルクの高極子は量子化し、角電荷の値と不定な部分を除いて一致することを示すことに成功した。

この理論に基づいて具体的な物質の候補を検討したところ、なんとイオン結晶、特に塩という非常にありふれた物質が  $e/8 \pmod{e/4}$  という分数電荷を結晶の角に持つことを突き止めた。角に分数電荷が蓄積されることは、試験電荷に働くクーロン力を測定することによって原理的に実験の可能性も議論した。

#### 研究テーマC 「磁気多極子、磁気版高次トポロジー、高次軌道磁化の可能性の探索」

研究開始当初は「高次軌道磁化絶縁体」の可能性を模索していたが、研究を進めるうちに原理的に難しそうということがわかった。その過程で平衡状態を流れる得る永久電流やその量子化、および外場に対する電流応答についての考察が進んだ。その結果として、平衡電流に関する Bloch の定理に関する幾つかの進展があった[H. Kobayashi, HW, arXiv:2112.02216.]だけでなく、近年もシフトカレントなどで注目を集めている「高次の伝導率」

の一般論という方向で、当初計画とは随分異なる方向での進展があった。特に高次伝導率で一般的に成り立つ周波数和則や Kohn 定理を確立できた[H. Watanabe and M. Oshikawa, Phys Rev B 102, 165137 (2020)]。

本研究では、通常議論される「線形応答の電気伝導率」を、「高次応答の電気伝導率」へと拡張した上で、その高次応答の電気伝導率に関しても、周波数和則やドルーデ重みに関する Kohn 定理が成立することを明らかにした。2 の成果では点群の対称性のもとで電気多極子が絶縁体結晶を特徴づけることがわかったが、この成果は金属の特徴づけに「高次の電気伝導率」が使える可能性があることを示唆している。

### 3. 今後の展開

上記研究テーマ A の研究成果に関しては、具体的な新しいトポロジカル超伝導物質の予言には至っていないが、計算結果をまとめたデータベースや未知の物質にも対応するためのサブルーティンも公開している。今後の展開としては、これらのツールを用いて研究を進めて自ら研究を進め、具体的な物資提案まで達成したい。

上記研究テーマ B の研究成果は、形式的な理論やそれに基づいた物質の同定まではできたものの、実際にその実験的な検証ができていないわけではない。今後の展開としては、当然実験家の方と協力して実験的検証を進めていくことが考えられる。しかし、これまで数名の方と相談させていただいた限り、直ちに実験をするというのは難しいという印象のようであった。

また、研究を進める中で、高次電気応答に関してはまだまだ多くの未解明な点が残されていることが明らかになっており、今後取り組むべき研究課題が見つかったことは非常に大きな収穫であったと考えている。

### 4. 自己評価

上記研究テーマ A に関しては、おおむね研究計画通りに進めることができた。トポロジカル超伝導物質探索に使うための対称性指標の理論を発展させただけでなく、それを誰でも利用できるように解説記事(固体物理の連載)を執筆した他、ユーザーが自身の第一原理計算結果を入力することで、超伝導相のトポロジーが判定できるサブルーティンを組み込んだウェブサーバを構築し、一般に公開した。またデータベース上の物質に対して網羅的な計算を行った計算結果も検索しやすい形で公開した。これらのサブルーティンと計算結果のデータベースは、今後もさまざまな機能を追加したり、別条件での計算結果を追加していく予定である。

未達成である点は、実際の物質提案ができなかったことであるが、これに関しては今後も数年単位で継続して研究を続けていく予定である。

社会への波及効果という意味では、これらのツールや計算結果に利用して、超伝導物質探索が進展すれば、新デバイス開発や量子計算プラットフォームの発展へ向けて将来的に

役立つと期待している。

研究テーマ B に関しては、分数ヒンジ・角電荷とバルクの電気多極子を一般的に結びつける理論を構築し、塩 (NaCl) の結晶が分数角電荷を示す例になっているという具体的な物質提案まで行うことができた。さらに具体的に実験で何を測定すれば検証できるのまで踏み込んだ議論ができたため、理論家の立場としては完璧に研究を遂行できたと考えている。

未達成である点として、実際の実験的検証がまだなされていないことが挙げられる。何人かの実験家の方には個別に相談させていただくなど働きかけてはいるものの、測定精度や結晶の不完全さなどの関係で、現在の技術ですぐに測定するというのは難しそうだという見解をもらった。

塩化ナトリウムという非常に身近な物質を含む多くの(トポロジーの観点からは自明な)絶縁体で、非自明なヒンジ・コーナー電荷を持つという性質を持つことがわかったことが今回の研究最大の発見である。電荷同士はクーロン相互作用によって互いに引きつけあったり反発したりするため、表面や角の電荷はイオン結晶の集団としての性質に影響を及ぼす。そのため、結晶の角に分数電荷を持つという性質はこれらの物質の産業・工業的応用に際してさまざまな場面で重要になる可能性があることが社会への波及効果に挙げられる。

研究テーマ C に関しては、元々の計画通りは進まなかったことは残念だが、代わりに研究成果が出せたため、達成状況としては十分であると考えている。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 16件

1. S. Ono, H. C. Po, and H. Watanabe, Refined symmetry indicators for topological superconductors in all space groups, *Science Advances*, 2020, 6, eaaz8367

従来トポロジカル絶縁体、トポロジカル半金属探索に用いられてきた対称性指標の方法を、トポロジカル超伝導へと拡張した革新的成果をまとめたもの。自明な超伝導の定義を見直すことで、逆にトポロジカル超伝導に対応する表現の組み合わせが明らかになった。最近、我々はデータベース上の物質に対してその超伝導相のトポロジカルな性質を網羅的にまとめ上げる研究を行ったが、その計算もこの論文で構築した手法に基づいている。

この成果は 2020 年 5 月 2 日に「対称性に基づいた超伝導体のトポロジーの判定法の確立」というタイトルで東大・JST 共同でプレス配信した。

2. H. Watanabe and H. C. Po, Fractional Corner Charge of Sodium Chloride, *Physical Review X*, 2021, 11, 041064-1 – 041064-15.

近年、2 次元絶縁体の結晶の角に素電荷  $e$  の分数の大きさの電荷が局在する可能性が指摘されていたが、この分数角電荷がどのようなバルクの量と対応するのか、そして具体的

にどのような物質例があるのか明らかではなかった。我々は今回のさきがけ研究で、点群の存在下で量子化されたバルクの電気多極子が分数電荷を予言することを突き止めていた。その結果に基づき、イオン結晶、特に塩という非常にありふれた物質が  $e/8$  という分数電荷を結晶の角に持つことを突き止めた。またクーロン力測定による実験の可能性も議論した。

この成果は 2022 年 1 月 5 日に「塩の結晶の角が分数電荷を持つことを理論的に解明 一身近な結晶に潜むトポロジカルな性質の発見」というタイトルで東大・JST 共同でプレス配信され、マイナビニュースで報道された。香港科技大学からも英語でプレス配信があったため、eurekaalert や phys.org などの有名ニュースサイトでも紹介されている。

3. H. Watanabe, M. Oshikawa, Generalized f-Sum Rules and Kohn formulas on Non-linear Conductivities, Physical Review B, 2020, 102, 165137-1 – 165137-8.

研究開始当初「高次軌道磁化絶縁体」の可能性を模索する研究を行っていたが、その過程で平衡状態を流れる得る永久電流やその量子化、および外場に対する電流応答についての考察が進んだ。本研究では、通常議論される「線形応答の電気伝導率」を、「高次応答の電気伝導率」へと拡張した上で、その高次応答の電気伝導率に関しても、周波数和則やドルーデ重みに関する Kohn 定理が成立することを明らかにした。2 の成果では点群の対称性のもとで電気多極子が絶縁体結晶を特徴づけることがわかったが、この成果は金属の特徴づけに「高次の電気伝導率」が使える可能性があることを示唆している。

## (2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件(特許公開前のもも含む)

## (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. プレスリリース: 「対称性に基づいた超伝導体のトポロジーの判定法の確立」(2020 年 5 月 2 日、東大・JST 共同)
2. プレスリリース: 「塩の結晶の角が分数電荷を持つことを理論的に解明 一身近な結晶に潜むトポロジカルな性質の発見」(2022 年 1 月 5 日、東大・JST 共同)
3. 受賞: ニューホライズン賞(2021 年 9 月 10 日発表、ブレイクスルー賞財団)
4. コロキウム講演: カリフォルニア工科大学(2020 年 12 月)、東京大学理学部物理学教室(2021 年 12 月)
5. 著作物: 雑誌「固体物理」での対称性指標に関する連載(計 5 回)「空間群の表現論とバンド構造のトポロジー(その 1)-(その 5)」