

博 士 論 文

ナノスケール磁気秩序に由来する熱電効果の 理論的研究

Thermoelectric Effects Driven by Nanoscale Magnetic Order:

A Theoretical Study

金沢大学大学院自然科学研究科
数物科学専攻

学籍番号	1524012009
氏名	水田 耀ピエール
主任指導教員	石井 史之
提出	平成 30 年 4 月

目次

第 1 章	序論	3
1.1	熱電変換 -Seebeck 効果, Hall 効果, Nernst 効果の共演-	3
1.2	Berry 位相 -量子力学が現す幾何学的位相-	6
1.3	Berry 位相が駆動する Nernst 効果と Hall 効果	7
1.4	Berry 位相を生み出す磁気秩序 -非共面性-	10
1.5	(Q)HE として理解できる (Q)AHE	12
1.6	本研究の目的	14
第 2 章	計算手法とその基礎理論	15
2.1	密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算	15
2.2	Wannier 基底による電子状態の表現	17
2.3	Wannier 基底による伝導度の計算	18
第 3 章	計算手順	21
3.1	仮定する磁気構造: スピン渦 (Skyrmion 結晶 (SkX) とその変種)	21
3.2	計算の流れ	22
第 4 章	具体的計算: 単一軌道スキルミオン結晶	23
4.1	モデル	23
4.2	計算条件・パラメータ	24
4.3	結果と考察	24
第 5 章	補足	32
第 6 章	まとめと今後	33
付録 A	Boltzmann 方程式の導出	34
付録 B	磁気構造と強く結合した伝導電子: ゲージ場による記述	35
B.1	格子模型の場合	35
付録 C	Hall 伝導度の理論の比較 -特に強磁場 $\omega_c \tau \gg 1$ の場合-	37
付録 D	磁気並進対称性と Chern 数分布	38

D.1	磁気 Bloch 状態	38
D.2	R 磁場 \rightarrow K 磁場の対応	39
D.3	Chern 数の分布が満たす規則	39
付録 E	Landau 量子化: 強磁場中の 2 次元電子の状態	41
付録 F	電流表式 (1.11) の導出	42
付録 G	ANE 伝導度 α_{ij}^{Ω} の表式の単純化: 3 次元波数積分から 1 次元エネルギー積分へ	43
付録 H	Mott の式 (4.2) の導出	44
参考文献		46

第1章

序論

1.1 熱電変換 -Seebeck 効果, Hall 効果, Nernst 効果の共演-

1.1.1 応用的意義

産業・輸送機械から人体表面に至るまで、熱の流れはあらゆるスケールでありふれている。多くの熱は使われぬまま環境に散逸しており、全体としてエネルギー効率の低い社会になっている。社会の省エネルギー化のためには、これらを回収して利用可能なエネルギーに戻すサイクルをうまく回すことが求められる。

1.1.2 2つの熱電効果:Seebeck 効果と Nernst 効果

ある試料の片端を高温熱浴 (温度 T_H)、他端を低温熱源 (温度 T_L) に接触させる状況を考える。両端では温度の差がある、即ち電子のエネルギー分布にアンバランスがあるため、これを解消しようと熱が流れる (\mathbf{j}_Q)。熱を運ぶ電子*1が流れるということは、電子が運ぶ電荷も流れる ($\mathbf{j} \propto \nabla T$)。試料が閉回路をなしていないとすると、いずれ $\mathbf{j} = 0$, $\mathbf{j}_Q \neq 0$ の定常状態に達する。そこまでに流れた \mathbf{j} によって試料端間には蓄積電荷の偏りが生じており、それが試料内に電場 \mathbf{E} をつくっている。これは、温度差 $T_H - T_L$ を解消しようとする電流が、発生した電圧で駆動される Ohm 電流と相殺している状態である。 ∇T に平行な電場が生じる効果を「Seebeck 効果」、 ∇T に垂直な電場が生じる効果を「Nernst 効果」という。詳細は 1.2 で後述するが、Nernst 効果は鏡像対称性を破った現象であるため、その発現には「磁場」の存在が不可欠である。真の磁場によるものを、正常 Nernst 効果 (ONE) と呼ぶのに対して、物質の内部自由度が創る「磁場」によるものを、異常 Nernst 効果 (ANE) と呼ぶ。

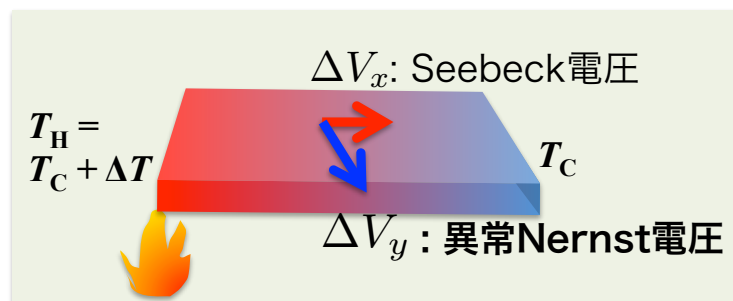


図 1.1 Seebeck 効果と (異常)Nernst 効果の模式図.

*1 熱の重要な担い手としては、電子のほかに原子の振動があるが、本論文では電子のみを考える。

ONEにおいて $\nu \equiv N/B$ は(キャリアの移動度)/(Fermi エネルギー)に概ね比例するとされ [1]、この比が大きくなると半金属物質ビスマス [2] やグラファイト [3] で確かに巨大な $\nu/T > 100 \mu\text{V}/(\text{K}^2\text{T})$ が確認されており、将来的な応用可能性も否定はできない。ただ、磁石を含む素子が必要になるため、普及を目指す上では資源やコストの問題がネックになるだろう*2。本研究は専ら、磁石を別に取り付けることなく Nernst 電圧を生じる ANE を対象とした。さて、熱電係数 (Seebeck 係数 S , Nernst 係数 N) はそれぞれ、電場と温度勾配に対する線形応答伝導度テンソルの成分 σ_{ij} , α_{ij} (1.3.2 で詳述) の組み合わせで

$$\begin{cases} S \equiv S_{ii} \equiv \frac{E_i}{\nabla_i T} = \frac{S_0 + r_H N_0}{1 + r_H^2} = S_1 + S_2 \\ N \equiv S_{xy} \equiv \frac{E_x}{\nabla_y T} = \frac{N_0 - r_H S_0}{1 + r_H^2} = N_1 + N_2 = -S_{yx}. \end{cases} \quad (1.1)$$

と表される。この表式は ONE, ANE 共通であるが、以降扱うのは ANE であることを強調して、 N のことを“異常 Nernst 係数”と呼称する。ここで、純粋 Seebeck 係数 $S_0 \equiv \alpha_{xx}/\sigma_{xx}$, Hall 角比 $r_H \equiv \sigma_{xy}/\sigma_{xx}$, 純粋 Nernst 係数 $N_0 \equiv \alpha_{xy}/\sigma_{xx}$ を導入した。なお、ここで σ_{xy} は外部磁場なしに現れる異常 Hall 効果 (AHE) を表す。AHE は ANE と同じ起源をもつ効果であって、ANE とは定量的にも結びついている [式 (1.15)]。

さて、実際に熱電素子がはたらくときには、もちろん $\mathbf{j} \neq 0$ である。その状況を想定し、 x 方向に温度勾配をかけて x 方向または y 方向に定常電流を許す (それぞれ Seebeck, Nernst 発電に対応) 閉回路を考え、電荷の保存とエネルギーの収支バランスを考慮した考察を行うと、熱電変換“エンジン”の効率は、無次元性能指数

$$Z_X T = \frac{\sigma X^2}{\kappa} T \quad (1.2)$$

の単調増加関数であることが結論される。ここに Seebeck 発電の場合は $Z_S T$ で $\sigma \equiv \sigma_{xx}$, Nernst 発電の場合は $Z_N T$ で $\sigma \equiv \sigma_{yy}$ とし、いずれの場合も $\kappa \equiv \kappa_{xx}$ は x 方向の熱伝導度である。(物質が同じであれ別物であれ、) $Z_S = Z_N$ なる Seebeck 発電と Nernst 発電を比較すると、後者の方が概して高効率を実現することを示した理論報告 [4] がある。それを示すグラフを当該論文から引用する (図 1.2)。 $r = 0.5$ (たとえば室温と 300°C の温度差) のほうに焦点を当てると、 $Z_N T = 0.5$ は、現在達成されている最高レベルの $Z_S T \sim 1.5$ による $\eta \sim 12\%$ を実現する。また、 $Z_N T = 0.7$ ともなれば、現行の $Z_S T$ では遥かに大きな温度差 (図のデータから推し量ると $r = 0.1$ に近い) をつくらないと達し得ない $\eta > 20\%$ が期待される。*3

効率以外でも、熱電素子設計の観点から後者の方がいくつかの利点を有している [7]。

1.1.3 現状と所望の性能

本研究は、専ら熱電変換の出力に関わる量である σ_{ij} , S , N に焦点を絞り、熱伝導率 κ は扱わない。 κ を除いたこれらの量が決定するのは、 ZT の分子部分 σX^2 (出力因子) である。これまでに $(ZT)_{\text{max}} \sim 1$ をもつことが確認され実用化に至っている材料としては、 Bi_2Te_3 , PbTe , $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ が挙げられる。また、例として約 400°C *4での“良い”熱電材料の熱電物性分布を図 1.3 に示す。

横軸が(対角)電気抵抗率 ρ , 縦軸が Seebeck 係数 S , データ円の大きさが $Z_S T$ の相対値を表している。中央左上寄りに集まったグリーンの大きな円たちの多くは、先ほど触れた代表的熱電物質 PbTe 系 (複数の分布は、混ぜられた元

*2 特に、十分な $Z_N T$ を得るために、磁場がつくる離散 (Landau) 単位 (付録 E 参照) が本質的だとすると、より高い温度で作動させるには、より強い磁場が必要になる。たとえば室温程度だと、数テスラ以上という (ネオジム磁石でも及ばないほどの) 磁場を要する。逆に、Landau 単位が見えないほどの弱磁場でも十分な性能が得られるとしたら喜ばしい。しかし、弱磁場領域では不純物などの乱れが物性を大きく左右するので、物理的理解と制御はより微妙になり、未解明な部分も多い。

*3 ただし、Nernst 機関の効率に関しては最近の研究 [5] による新たな知見もあり、実際の Nernst 素子の構造と物理的状況によっては、効率が図 1.2 の関係では満足に説明できない場合もあることは留意を要する。たとえば鏡映対称性を破った配置の機関では η が $Z_N T$ の他にその非対称性の程度を特徴付けるパラメータにも依存することが指摘されている [6]。

*4 この温度帯の一例としては、自動車廃熱が想定できる。

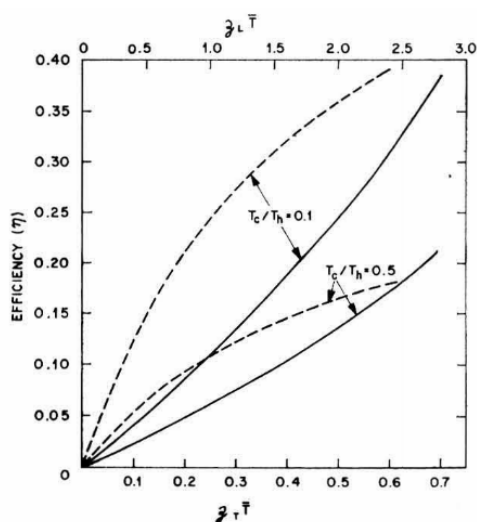


図 1.2 破曲線 \leftrightarrow 上の横軸 $Z_L \bar{T}$ (L: Longitudinal) が本論文での $Z_S T$ に、実曲線 \leftrightarrow 下の横軸 $Z_T \bar{T}$ (T: Transverse) が $Z_N T$ に対応する。縦軸は熱電変換効率 η (理想値)。各曲線は、高温側と低温側の温度比 $r \equiv T_c/T_h$ の 2 つの値 $\{0.1, 0.5\}$ について示されている。

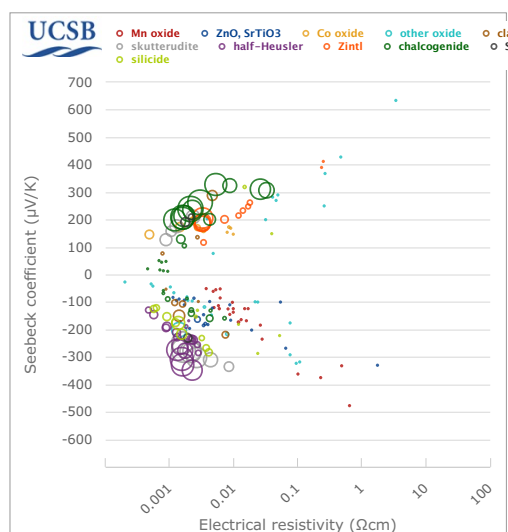


図 1.3 熱電材料の物性を様々な軸から眺められる優れたオンラインデータベース [8] (<http://www.mrl.ucsb.edu:8080/datamine/thermoelectric.jsp>) で表示したプロットそのもの。電気抵抗率 (横軸) と Seebeck 係数 (縦軸) に対する材料の分布。円の大きさが $Z_S T$ の相対的大小を表す。

素の種類・量の違いに対応) である。それら $ZT \sim 1.5$ の性能をもつ材料はバラエティに乏しいと言える^{*5}。また、それらは $200 \lesssim |S| \lesssim 400 \mu\text{V/K}$, $10^2 \lesssim \sigma \simeq \rho^{-1} \lesssim 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ を満たしていることも読み取れる。

次に、ANE を使って、現在最高効率の Seebeck 材料と同水準の効率を実現することを考える。 ZT は式 (1.2) のように熱電係数の 2 乗に比例するから、(熱電係数以外は同程度との仮定の下で) $100 \mu\text{V/K}$ 程度の Nernst 係数が求められることになる。とはいえ、 $|N| \sim 20 \mu\text{V/K}$ が達成されれば小型電子機器の電源等への応用は視野に入るとの指摘が

*5 小型熱電発電としての需要があるとされる温度域 ($0 \sim 300^\circ\text{C}$) になると、 $Z_S T > 1$ の材料は更に限られる。

ある [7]。1.1.2 で述べたような Nernst 発電の利点が、効率について妥協しても余りあるものだからである。しかし、これまでに報告されている最高値は $\lesssim 1 \mu\text{V/K}$ (室温)[9], $\lesssim 10 \mu\text{V/K}$ ($\sim 100\text{K}$)[10] にとどまっている。

ここで、 $N \approx 10 \mu\text{V/K}$ を実現するために求められる基本量の大きさを、式 (1.1) から逆算して表 1.1 にまとめる。(a)→(c) の順に、求められる純粋 Seebeck 係数 S_0 の大きさがより小さくて済む状況となる。具体的には、

表 1.1 $N > 10\mu\text{V/K}$ を実現する典型的パターン (ただし、 $r_H^2 \ll 1$ の下で)

条件		N	$ S_0 $	$ r_H $	$ N_0 $	
I	$ N_0 \ll r_H S_0$	$\sim -r_H S_0$	$> 10^3$	$\sim 10^{-2}$	$\lesssim 1$	(a)
			$> 10^2$	$\sim 10^{-1}$	$\gtrsim 1$	(b)
II	$ N_0 \gtrsim r_H S_0$	$\sim N_0$	-	-	> 10	(c)

- (a) では報告例が少ない大きさの $|S|$ が求められる一方、Hall 角比 $|r_H| \approx 0.01$ は AHE/ANE 系での実現例が比較的知られている数字である。
- (b) は逆に、多くの Seebeck 材料が満たす $|S|$ である一方、 $|r_H| \approx 0.1$ は限られた系 (状況) でしか得られていない数字である。
- (c) は Seebeck 係数と Hall 角比のいずれか若しくは両方がどれだけ小さくても要求を満たす場合である。第 4 章で示す s 軌道モデルの振る舞い [本論文の主要な結果] は、この状況の一例になっている。

なお、(a) の場合は 2 桁の差で $|S| > |N|$ であるから、いくら Nernst 発電のメリットがあるとは言っても、Seebeck 材料としての価値に埋もれてしまう感が否めない。また、(b) はその差が一桁に縮まるが、実質的に活着ているのは ANE ではなく (Seebeck とペアを組んだ)AHE のほうである。純粋な ANE 項 N_0 が活きるのは (c) の場合だけである。この場合、 S_0 , N_0 , r_H という 3 つの量の関係を都合よく調整できたとすると、 N_0 に $r_H S_0$ 項を足して $|N|$ を数倍程度増強しうることは注目に値する。本論文では、 S , N のそれぞれについて、今ほど指摘した関係のように式 (1.1) の分子が同符号で相強め合うことを“増強効果”，逆符号で相打ち消し合うことを“相殺効果”，同式の分母が増大して係数の絶対値が抑えられることを“抑制効果”と呼ぶことにする。

1.2 Berry 位相 -量子力学が現す幾何学的位相-

過去 30~40 年ほどの間に、固体が示す諸現象について、幾何学の概念に基づく理解が目覚ましく進展し、現在でも活発に研究が続いている。特に本研究が着目した ANE は、幾何学的な意味をもった“Berry 位相”が誘起する効果としての理解が確立している。Berry 位相は極めて普遍的なものであって、ANE はその一発現例に過ぎない。その普遍的な重要性を強調する意味でも、まずは Berry 位相の一般的な理論を概観する。

何らかのパラメータ \mathbf{X} で決まるハミルトニアン $\mathcal{H}(\mathbf{X})$ があるとする。 $\mathbf{X}(t)$ は時間変化する外場を表してもよいし、 \mathcal{H} 自身による系の時間発展でゆっくりと変化する (がゆえにパラメータとして抽出できる) 物理量 (自由度) であってもよい。 $\mathbf{X}(t)$ の時間変化スケールが、固定された \mathbf{X} に対する \mathcal{H} の固有状態間の遷移時間スケールよりも十分に長いものと仮定すれば、初期に $\mathcal{H}(\mathbf{X}(0))$ の固有状態 (量子数 n) にあった系の時刻 t における状態の第ゼロ近似は、次の定常 Schrödinger 方程式の固有状態である：

$$\mathcal{H}(\mathbf{X}(t))|n(\mathbf{X}(t))\rangle = \varepsilon_n(\mathbf{X}(t))|n(\mathbf{X}(t))\rangle \quad (1.3)$$

このとき、各瞬間での $|n\rangle$ には、任意の位相因子 $e^{i\theta(\mathbf{X}(t))}$ が許される ($U(1)$ ゲージ対称性)。この位相自由度を含めた

時間依存 Schrödinger 方程式の形から、 $\mathcal{A} := \langle n(\mathbf{X}) | \nabla n(\mathbf{X}) \rangle$ を導入して

$$\theta(\mathbf{X}(t)) = \int_C \mathcal{A}(\mathbf{X}) \cdot d\mathbf{X} \quad (1.4)$$

と書けることがわかる。 $\mathcal{A}(\mathbf{X})$ は \mathbf{X} の空間 X に誘起されたゲージポテンシャルで、Berry 接続と呼ばれる。それを X 上のある経路 C に沿って線積分した θ [式 (1.4)] は Berry 位相として知られる。Berry 接続はゲージ変換 $\theta(\mathbf{X}) \rightarrow \theta(\mathbf{X}) + \tilde{\theta}(\mathbf{X})$ に対して

$$\mathcal{A} \rightarrow \mathcal{A} + \nabla \tilde{\theta} \quad (1.5)$$

のように変換し、Berry 曲率と呼ばれるゲージ場 $\Omega(\mathbf{X}) := \nabla_{\mathbf{X}} \times \mathcal{A}(\mathbf{X})$ を生む。

経路 C として閉曲線を選ぶと、波動関数の一価性の要請から、

$$\oint_C \mathcal{A}(\mathbf{X}) \cdot d\mathbf{X} = \int_S \Omega(\mathbf{X}) \cdot d\mathbf{S} \quad \text{mod } 2\pi \quad (1.6)$$

となる*6。

ところで、本論文で扱う 2 次元結晶中の電子状態は、結晶並進対称性に対応する保存量=2 次元波数 \mathbf{k} をパラメータとするハミルトニアン $\mathcal{H}(\mathbf{k})$ で表現できる。一般には、同一 k 点で複数の固有値 (バンド) をまとめて扱う必要がある。そこで、上では単一バンドを暗に仮定して定義していた $\Omega(\mathbf{X})$ をバンド指標 (mn) に関する行列に拡張し、 $\mathbf{X} = \mathbf{k}$ とした Berry 接続・曲率

$$\mathbf{A}_{mn}(\mathbf{k}) = i \langle u_m | \nabla u_n \rangle \quad (1.7)$$

$$\Omega_{mn}(\mathbf{k}) = i \langle \partial_{\mathbf{k}} u_m | \times | \partial_{\mathbf{k}} u_n \rangle \quad (1.8)$$

を考えることになる。この拡張された場合のユニタリー変換特性については、2.3 で後述する。なお、以降では、多バンドの状況であっても、注目する単一バンド n を非縮退とみなす場合には、これらの量を \mathbf{A}_{nk} 、 Ω_{nk} と書く。

1.3 Berry 位相が駆動する Nernst 効果と Hall 効果

1.3.1 種々の Hall/Nernst 効果が共通して満たす条件

一般的な言い方をすれば、Hall(Nernst) 効果とは、電場と温度勾配が共存する条件下での電流を線形応答の形においた関係

$$j_i = \sigma_{ij} E_j + \alpha_{ij} (-\nabla_j T) \quad (1.9)$$

の中で係数として現れる伝導度 σ_{ij} (α_{ij}) の非対角 ($i \neq j$) 項が非ゼロ値を獲得する効果のことを指す。対称操作に対する \mathbf{j}, \mathbf{E} および ∇T の変換性を考察すると、Hall/Nernst 効果の発現のための必要条件として、両効果に共通して

- (i) 時間反転対称性の破れ (\mathcal{T} -breaking) 時間反転 $\mathcal{T} : t \rightarrow -t$ に対して不変でないこと。
- (ii) パリティ対称性の破れ (\mathcal{P} -breaking) パリティ変換 $\mathcal{P} : (x, y) \rightarrow (-x, y)$ に対して不変でないこと*7。

が導ける [11]。したがって、面直磁場 $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ の作用下にある系は Hall/Nernst 効果を発現しうる。なぜならば、 $B \neq 0$ は \mathcal{T} 、 \mathcal{P} それぞれに対して符号反転するからである。

*6 \mathcal{A} が S 上で正則かつ C 上で連続な複素関数であると、右辺の流束も 2π の不定性もゼロとなる (\because Cauchy の積分定理)。即ち、有限の位相変化が残るためには、 \mathcal{A} に何らかの特異性が必要であることがわかる。

*7 2次元面でのこのパリティ変換は、 z 方向を含めて定義するならば、 yz 面に関する鏡映変換とも呼べる。

1.3.2 外部磁場を要しない「異常 Hall/Nernst 効果 (AHE/ANE)」の半古典論

注目する系の外で電流を流して生み出した外部磁場 \mathbf{B} が実際に Hall/Nernst 効果を生じうることは、完全な古典論でも近似的に理解されている (Hall 効果の諸理論の概略は付録 C)。そこに量子効果を部分的に取り込んだ半古典理論に進むと、まさに 1.2 節で紹介した Berry 曲率 Ω_z が、磁場の役割を果たして Hall/Nernst 効果を駆動することが理解される。既述の範囲では、このことを強調する意図で、Berry 曲率を念頭に“磁場”と表現した部分がある。しかし、以後は曖昧さを排するため、**実空間の磁場を「磁場」(または「R 磁場」)**、**波数空間の Berry 曲率を「Berry 曲率」(または「K 磁場」)**と呼ぶことにする。ただし、() 内の表現は特に対比を強調する時に限って用いることにする*8。また、同じ磁場でも、**注目系外の電流で作られるものを「外部磁場」、物質内に創発されるものを「有効磁場」*9と呼んで区別する。**

さて、伝導度テンソル $[\sigma_{ij}]$, $[\alpha_{ij}]$ を半古典論の中で求めると、非対角成分が $\Omega_z(\mathbf{k})$ の汎関数になることが知られている。以下では、そこに至る理論の概要をみる：

本研究が注目するのは専ら 2 次元系なので、それが xy 面内にあるとする。伝導度テンソルの形を知るには、外場が加わったときの電子の運動を記述する必要がある。固体中で (n, \mathbf{k}) の状態をもった電子の寿命 $\tau(n, \mathbf{k})$ は不純物濃度に反比例するが、平均自由行程 $l = v_F \tau$ が十分に長く

$$k_F l \gg 1 \quad (\epsilon_F \tau > \hbar) \quad (1.10)$$

を満たす程度に不純物が希薄な場合には、波数 k をもった波としての電子を、波数空間内の k という座標点を占める粒子とみなし、それがランダムな散乱で異なる座標点をさまようという近似的描像が適切となる (半古典論)*10。本研究はそのような半古典論に依拠する。電流 (1.9) を求めるために必要な情報は、(i) 電流の表式、(ii) 運動方程式 (位相空間の各点における電子の運動規則) と、(iii) 定常状態を特徴づける電子の分布関数 (位相空間の各点における電子の分布規則) である。以下、それぞれについて詳しくみる：

(i) 電流の表式

Xiao ら [13] は、電子輸送実験で測定される電流に対応する量が

$$\mathbf{j} = q \sum_{n\mathbf{k}} \left(\dot{\mathbf{r}}_{n\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} + \nabla_{\mathbf{r}} \times \frac{1}{\beta(\mathbf{r})} \boldsymbol{\Omega}_{n\mathbf{k}} \log(1 + e^{-\beta(\mathbf{r})[\epsilon_{n\mathbf{k}} - \mu(\mathbf{r})]}) \right) \quad (1.11)$$

と書けることを示した (付録 F)。 q は電荷、 $\dot{\mathbf{r}}_{n\mathbf{k}}$ は電子の速度 (式 1.12)、 $f_{n\mathbf{k}}$ は非平衡分布関数である。重要なのは、式 (1.8) で定義された Berry 曲率が現れていることである。まさにこの項が、本研究の主題である ANE の起源となっている。

(ii) 半古典的運動方程式

結晶ポテンシャルと周期磁場 $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ による磁気 Bloch 状態*11 $|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ にある電子を考える ($\mathcal{H}_0 |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \epsilon_{0,n}(\mathbf{k}) |\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle$)。そこに摂動的な電磁場 ($\mathbf{E}, \delta\mathbf{B}$) が加わったとき、電子の座標 (\mathbf{r}, \mathbf{k}) が従う運動方程式は、半古典的な近似の下で、

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial \epsilon_M(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} - \dot{\mathbf{k}} \times \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}), & \epsilon_M(\mathbf{k}) \equiv \epsilon_0(\mathbf{k}) - \mathbf{m}(\mathbf{k}) \cdot \delta\mathbf{B} \\ \dot{\mathbf{k}} = -e\mathbf{E} - e(\dot{\mathbf{r}} \times \delta\mathbf{B}) \end{cases} \quad (1.12)$$

*8 双対性を明示している意味ではそちらの方が明快だが、広く浸透している表現ではないため。

*9 対比的には「内部磁場」と呼びたいが、この用語は“原子核が電子との相互作用の結果感じる磁場”を意味することが一般的 (たとえば [12]) とされ、本論文で扱うものとは全く異なるため、使用を避けることにする。

*10 散乱による波の位相のずれが、次の散乱事象までに獲得する動的位相 $\mathcal{H}t/\hbar \sim \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ に埋もれて忘れ去られる (よって、次の散乱とは独立とみなせる)。

*11 付録 D.1 参照。

となることが示されている [14]。なお、 \mathbf{k} は \mathbf{B}_0 に伴う磁気 Brillouin 域^{*12}内に値をとる波数、 $\mathbf{m}(\mathbf{k}) = e\text{Im}[(\partial_{\mathbf{k}}u) \times (\varepsilon_0(\mathbf{k}) - \mathcal{H}_0(\mathbf{k})|\partial_{\mathbf{k}}u)]$ は軌道磁気モーメントである。ところで、ある磁束密度 \mathbf{B} が与えられたとき、その分割 $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \delta\mathbf{B}$ は一意的でない。このことは次のように理解される：一般に無理数をとる磁束 $\Phi = BS_c$ (S_c は磁気単位胞の面積) を、連分数展開によって有理磁束で近似するとき、近似の程度を上げる程、磁束のより多くの部分が無摂動項に取り込まれ、 Φ という厳密値に固有の精細なバンド構造がより忠実に考慮されることになる。この近似を上げる再帰の手続きを進めるたびに単位胞は拡張、それに伴って電子の半古典的軌道は拡大し、運動の周期 T_c は長くなる。 T_c が不純物などによる散乱周期 τ を超える程度になると、それ以上大きな軌道には意味がなくなる。言い換えると、電子は Φ に対応するエネルギーバンド構造のうち、スケール \hbar/τ よりも細かいものを感知しない^{*13}

(iii) Boltzmann 理論による分布関数の形

導出の概略を付録 A に示す通り、Boltzmann による半古典理論によると、式 (1.11) に現れる非平衡分布関数は、

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = f^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + \tau_{\mathbf{k}} \dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\mathbf{A} + \frac{e\tau_{\mathbf{k}}}{m} \delta\mathbf{B} \times \mathbf{A}}{1 + (\omega_c \tau_{\mathbf{k}})^2} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right), \quad \mathbf{A} \equiv -e\mathbf{E} + (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \left(-\frac{\nabla T}{T} \right) \quad (1.13)$$

と書ける。ここに $f_{\mathbf{nk}}^0$ は Fermi-Dirac 分布関数である。

以上の 1,2,3 を組み合わせる、即ち式 (1.11) に運動方程式 (1.12) と分布関数 (1.13) を代入して整理し、特に外部磁場がないものとして $\delta\mathbf{B} = 0$ とおくと、伝導度が次のように求まる：

$$\begin{cases} \sigma_{ij}^{\text{vv}} = \frac{q^2}{V} \sum_{\mathbf{nk}} \tau_{\mathbf{nk}} v_i^{\mathbf{nk}} v_j^{\mathbf{nk}} \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{nk}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{nk}}} \right), \\ \sigma_{ij}^{\Omega} = -\frac{q^2}{V} \sum_{\mathbf{nk}} \Omega_{ij}^{\mathbf{nk}} f_{\mathbf{nk}}^0 \end{cases} \quad (1.14)$$

$$\begin{cases} \alpha_{ij}^{\text{vv}} = \frac{qk_{\text{B}}}{V} \sum_{\mathbf{nk}} \tau_{\mathbf{nk}} v_i^{\mathbf{nk}} v_j^{\mathbf{nk}} \left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{nk}} - \mu}{k_{\text{B}}T} \right) \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{nk}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{nk}}} \right), \\ \alpha_{ij}^{\Omega} = -\frac{qk_{\text{B}}}{V} \sum_{\mathbf{nk}} \Omega_{ij}^{\mathbf{nk}} \left[\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{nk}} - \mu}{k_{\text{B}}T} \right) f_{\mathbf{nk}}^0 + \log(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{nk}} - \mu)}) \right] \end{cases} \quad (1.15)$$

ここで、 vv を付した量は古典的な群速度 \mathbf{v} による寄与、 Ω を付した量は量子効果に由来する場、Berry 曲率による寄与である。式 (1.14,1.15) を変形すると、有限温度での σ_{ij} 、 α_{ij} はともに、絶対零度での σ_{ij} の Fermi エネルギー依存性と温度のみで次のように表されることが示せる。

$$\sigma_{ij}^{(\text{vv}, \Omega)}(T, \mu) = \int d\varepsilon \left[\sigma_{ij}^{(\text{vv}, \Omega)}(\varepsilon) \right]_{T=0, \mu=\varepsilon} \left(-\frac{\partial f^0(T, \mu)}{\partial \varepsilon} \right), \quad (1.16)$$

$$\alpha_{ij}^{(\text{vv}, \Omega)}(T, \mu) = \frac{k_{\text{B}}}{q} \int d\varepsilon \left[\alpha_{ij}^{(\text{vv}, \Omega)}(\varepsilon) \right]_{T=0, \mu=\varepsilon} \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_{\text{B}}T} \right) \left(-\frac{\partial f^0(T, \mu)}{\partial \varepsilon} \right) \quad (1.17)$$

以上の本小節の議論から、 $B = 0$ の状況でも、Berry 曲率 $\Omega(\mathbf{k}) \neq 0$ であれば、それが Hall/Nernst 効果を起こしうるということが確認できた。なお、本研究で特に重要な α_{ij}^{Ω} について、式 (1.15) から式 (1.17) に至る変形過程を付録 G に示す。

*12 付録 D.1 参照。

*13 τ が十分長くなると ($\hbar\omega_c \gg 1$ となるこの状況を、“強磁場”と呼ぶ)、軌道はいずれ試料の縁に達する。十分に大きな試料であれば、このとき $\mathbf{B} \simeq \mathbf{B}_0$ 、 $\delta\mathbf{B} \simeq 0$ となっている。このときの Hall 伝導度は、後でみる AHE の式 (1.14) で表せる。即ち、実磁場の効果はすべて Berry 曲率に焼き直されたことになる。また、以上の考察は、強磁場下の 2 次元バルクがバンド絶縁体になっていても試料の縁を量子化された Hall 電流が流れることを示唆している。

1.3.3 量子化された (quantized) 異常 Hall 効果 (QAHE), Chern 数

前小節で得た式 (1.14) 第2段、AHE の伝導度のうち、 $T = 0$ における完全占有バンド n からの寄与は、

$$\sigma_{xy}^{(n)} = \frac{e^2}{h} C_n, \quad C_n \equiv \frac{1}{2\pi} \int d^2_{\text{BZ}} \Omega_{n\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_z = \frac{1}{2\pi} \oint_{\partial\text{BZ}} d\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_{n\mathbf{k}} \in \mathbb{Z} \quad (1.18)$$

と書ける。ここで、BZ, ∂BZ はそれぞれ、2次元 Brillouin 域、およびその外との境界である。この整数性は式 (1.6) での 2π の不定性に対応し、BZ 内に \mathbf{A} の特異点が存在しなければゼロである (Stokes の定理)。系がバンド絶縁体であれば、占有バンドすべてについて和をとった

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{h} C, \quad C \equiv \sum_i C_i \in \mathbb{Z} \quad (1.19)$$

が測定されることになる。この状態は「Chern 数 C の (Chern 絶縁体 (CI) もしくは量子異常 Hall 絶縁体)」として知られる。理論予想 [15] の後はじめて実験で確認されたのは、トポロジカル絶縁体として知られた (Bi, Sb)₂Te₃ 薄膜に磁性不純物として Cr を添加した系における $C = 1$ の状態であった [16]。近年は $|C| > 1$ の CI を探る試みが盛んであり、いくつものモデルの提案や第一原理計算に基づく候補薄膜物質の提案 (2次元系にフォーカスしたレビューとして [17]) がなされている。

本研究で扱う (2次元の) Skyrmion 結晶も、モデル計算により CI の例として提案された系である [18]。CI としての性質と、本論文が注目する物理との関係は、以後適所で触れる。

1.4 Berry 位相を生み出す磁気秩序 -非共面性-

1.4.1 Berry 曲率誘起の (Q)AHE/ANE が現れうる状況

ここまで、Berry 曲率 $\Omega \neq 0$ のときに (Q)AHE/ANE が期待されうることを見てきたが、その具体的状況には触れていなかった。これを考えるために、先ず以て 1.3.1 小節の 2 条件を想起する。そこで言えることは、“磁場”としてはたらく $\Omega_{\mathbf{k}}$ によって $\sigma_{xy}^{(\Omega)}$ を獲得するような系はその 2 条件を満たしている、ということである。このことは、系に自発的な渦電流が存在すること、すなわち、基底状態において軌道角運動量の面直成分 L_z がゼロでない期待値 $\langle L_z \rangle$ をもつことを示唆する。しかるに、「スピン軌道相互作用 (SOI) が無ければ $\langle \mathbf{L} \rangle = 0$ である (軌道角運動量の凍結)」[19]・・・(★)と一般に期待されている。然して、(Q)AHE/ANE には SOI が必要との結論に至る。

ここで、(★)の有効性の限界に留意せねばならない。それは、(★)が結晶場理論、即ち、「注目するイオンの電子状態が周りのイオンの電荷分布にどう影響されるか」を考える枠組みで導かれている、ということである。換言すれば、注目するイオンと、その“環境”である周りのイオンの間で波動関数の重なりが考慮されていない。この重なりが本質的に効いて生じうる状態の一群として本論文の主題となるのが、非共面磁気秩序 (Non-coplanar magnetic order, NCMO) である。NCMO は、角運動量 \mathbf{j} の空間分布が、異なるイオン位置に亘って示す秩序のうち、そのベクトルの掃く立体角がゼロでないもの、のことである。対して、共面構造を CMO と名付ける。ここでは天下り的になるが、実は SOI が効かなくても、NCMO によって (Q)AHE/ANE が生じ得ることが知られている。その仕組みについては 1.4.3 で後述する。この小節をまとめると、

Berry 曲率誘起の (Q)AHE/ANE が現れうる状況

- (i) 「SOI が効いていて、CMO が存在する」、または
- (ii) 「SOI が効いているかは問わず、NCMO が (何らかの要因で) 存在する」

なお、本論文では、後者のうち SOI が AHE/ANE に本質的でない場合のみを扱う。“何らかの要因”については次小節

で明らかにする。

1.4.2 非共面磁気秩序 (NCMO) の出現機構: 強い電子相関とフラストレーション

NCMO の出現 (安定化) には様々なメカニズムが知られているが、ここでは、本論文の第 4 章で報告する状況が想定しているものに焦点をあてる。それは次のような仕組みである：

同一格子点上で異スピン電子同士が強く反発し合う状況を、ミニマムなハバード模型 $\mathcal{H}_{\text{Hub}} \equiv \sum_{ij} \sum_{\sigma} t^{ij} c_{j\sigma}^{\dagger} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$ で考える [19]。half-filled (1 サイト当たり 1 電子) のとき、 U/t が大きい極限では、各サイトに 1 電子ずつ入った状態が \mathcal{H}_{Hub} の固有状態である。これを基底として t/U に対する最低次摂動を考えると、

$$\mathcal{H}_{\text{Hub}} \simeq \mathcal{H}_{\text{Heis}} = \sum_{ij} J_{ij} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} \right) \quad (1.20)$$

となる。つまり、電荷分布の自由度は凍った絶縁体であるが、生き残った spin 自由度は、反強磁性的な Heisenberg ハミルトニアン $\mathcal{H}_{\text{Heis}}$ で相互作用することになる。ここに、 $J_{ij} \equiv 4(t^{ij})^2/U$ 、 $\mathbf{S}_i \equiv \sum_{\mu\nu} c_{i\mu}^{\dagger} \boldsymbol{\sigma}_{\mu\nu} c_{i\nu}$ を定義した。 $\mathcal{H}_{\text{Heis}}$ は、格子の形状によってフラストレート*14する場合があります、そのときには、ある程度の磁場と温度の領域で基底状態として non-coplanar な構造が出現すると予測されている [20, 21]。

1.4.3 NCMO が Q(AHE)/ANE を生み出すメカニズム: 磁場の創発

前小節のような機構で NCMO が現れ、それが格子上を t の運動エネルギーで飛び回る伝導電子にとって“固く”分極した古典的な自由度 \mathbf{S} とみなせるとき、 \mathbf{S} によって揃わされる伝導電子は有効磁場を感じることで (Q)AHE/ANE を示しうる。これが、見出しのメカニズムである。この有効磁場の創発は、このような伝導電子をモデル化したハミルトニアン

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij\alpha} t^{ij} c_{i\alpha}^{\dagger} c_{j\alpha} - J_H \sum_i \mathbf{S}_i \cdot c_{i\alpha}^{\dagger} \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} c_{i\beta} \quad (1.21)$$

に基づいて理解されている。その導出 [22, 23, 18] は B.1 に示すが、重要な結果は次の通りである：

NCMO を極座標 $(\theta(\mathbf{r}), \phi(\mathbf{r}))$ で指定すると、強結合 $|J| \gg t$ のときのハミルトニアン (1.21) の ij 成分は

$$t_{\text{eff}}^{ij} = t e^{ia_{ij}} \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right) \quad (1.22)$$

となる。すなわち、影を潜めた spin 自由度の名残として、軌道 $i \rightarrow j$ の飛び移り易さは、 \mathbf{m}_i と \mathbf{m}_j のなす角 θ_{ij} に依存した振幅変調を受けるとともに、

$$a_{ij} = \tan^{-1} \left[\frac{-\sin(\phi_i - \phi_j)}{\cos(\phi_i - \phi_j) + \cot \frac{\theta_i}{2} \cot \frac{\theta_j}{2}} \right] \quad (1.23)$$

を偏角とする複素位相因子 (Peierls 位相) を獲得する。 a_{ij} は連続空間におけるベクトルポテンシャル $\mathbf{A}_{\text{spin}}(\mathbf{r})$ に対応する (B.1 を参照) ので、有効磁場 $\mathbf{B}_{\text{spin}}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}_{\text{spin}}(\mathbf{r})$ の発生が示されたことになる。結局、

背景の NCMO と強く結合した ($|J| \gg t$) 電子系 (spin 自由度あり) は、NCMO が創る (一般に空間非一様な) 有効磁場 $\mathbf{B}_{\text{spin}}(\mathbf{r})$ の下にある電子系 (spin 自由度なし) と等価である。

さて、有効磁場を生む \mathbf{S} の実体としてはいくつかの異なる状況が考えられるが、特に本論文の第 4 章で報告するモデル (単一 s 軌道系) の場合は次の (i) のように理解できる。

*14 注目する相互作用 J_{ij} で結合する近接ペア $\langle ij \rangle$ を結んだループを考えると、その上で $\Pi_{\langle ij \rangle} J_{ij} < 0$ であるならば、このループはこの相互作用について“フラストレートしている”、という。

- (i) NCMO と伝導を担う電子が同一の s 電子で、前述の \mathcal{H}_{Hub} が記述するものに近い。S には、 σ 自身が平均場につくる non-coplanar 構造 (σ) が対応する。
- (ii) NCMO と伝導を担う電子がそれぞれ $f, s(d)$ 成分を主としていて、 $\{\mathbf{S}_i\}$ には、局在性の強い 4f イオンがつくる non-coplanar 構造が対応する。これと伝導電子との交換相互作用 (Hund coupling)[24, 25, 26] は、(Eu 系で) おおよそ 0.1eV とされている [27]。

それぞれについて詳しくは後述するが、(i) については強結合 $|J| \gg t$ の領域を、一方の (ii) についてはむしろ弱結合 $|J| \ll t$ の領域をみていることになる。

1.4.4 本研究で調べた NCMO の具体形: Skyrmion(結晶)

NCMO としては実に様々な構造があり得るが、本研究で注目したのは、Skyrmion(スキルミオン) 結晶 (SkX) として近年注目を集める構造である [28]。これは磁気スキルミオンとして知られるスピン渦が単位となって結晶をなした構造である。もともとの Skyrmion とは、1961 年に T.Skyrme が陽子のモデルとして提唱した 3 次元非線形シグマ模型のソリトン解 (非自明解) のことを言う。興味深いことに、以来 Skyrmion は様々な凝縮系 (量子 Hall 系, Bose 凝縮系, 液晶) でも予言・検証され、さらに磁性体における予言を経て [29, 30, 31]、中性子散乱による発見 [32] に至った。その後は Lorenz 顕微鏡 [33] や走査型トンネル顕微鏡 [34] による実空間観察の報告が続いた。

Skyrmion の安定化機構はいくつもの、として最もよく知られているのは、空間反転非対称な結晶に特有の SOI 項である Dzyaloshinskii-Moriya(DM) 相互作用によるものである [28] が、1.4.2 で述べた「強い電子相関と格子のフラストレーション」による Skyrmion の出現も理論的に予想されている [20]。

なお、Skyrmion が広く興味を集める大きな理由の一つに、その“トポロジカルな安定性”がある。Skyrmion 状態は共面的な強磁性状態とトポロジ的に区別され、ひとたび生成されてしまうと、連続変形では壊されない、という意味での安定性である [35]。原子格子間隔よりもはるかに大きな (滑らかな) Skyrmion であれば、この意味での安定性が期待できる*¹⁵

1.5 (Q)HE として理解できる (Q)AHE

1.5.1 波数空間の“磁場”と実空間の(真の)磁場との関係

1.4.3 で見たことを踏まえると、一般には波数空間描像で Berry 曲率 $\Omega(\mathbf{k})$ が式 (1.18) を通して生んでいるとみるのが自然な (Q)AHE も、スピン分極が十分に大きい (強結合) ならば、実空間描像で磁場 $B(\mathbf{r})$ が生んでいる (量子)Hall 効果 (Q)HE とみることが可能である (*). また逆に、磁場による (Q)HE を $\Omega(\mathbf{k})$ で理解することもできる (**). 特に後者は、(有理) 磁束が存在する系であっても、一般化された並進周期性 (磁気並進対称性) が存在することから示される (付録 D.2 参照)。これらの関係を整理すると、

$$\text{強くスピン分極した電子による (Q)AHE の K 磁場描像} \overset{*}{\rightleftharpoons} \text{(Q)HE の有効 R 磁場描像} \overset{**}{\leftarrow}$$

となる。具体的には、Drude の古典論や Lifshitz らの半古典論が実空間描像であるのに対して、(本論文の立場である)Berry 曲率を考慮した半古典論*¹⁶は波数空間描像である。これら諸理論の概要を付録 C に整理しておく。各方法で

*¹⁵ Skyrmion を壊すには、どこかに不連続なスピン構造 (欠陥) を生成しなければならない。そこではスピンの反転を伴うので、エネルギー障壁は原子間のスピン交換エネルギー程度である。大きな Skyrmion ほど、そのエネルギー密度は小さく、 J よりも十分小さなエネルギー変化でゴムのよう大きく変形できることになる。

*¹⁶ 理想結晶 $\tau \rightarrow \infty$ からのズレの量子効果 (不純物などによる散乱) を無視する近似では量子論と厳密に一致する。

評価される σ_{xy} の値は、それぞれの近似の有効領域では互いに近いはずである。

1.5.2 磁束・バンド充填率・Chern 数の関係, Chern 数と状態密度の関係

本論文で示す計算はすべて K 磁場描像で行っているにもかかわらず、いまほど R 磁場へのマッピング可能性を強調したことには相応の理由がある。それは、これから述べる R 磁場描像に基づいた知見が後の結果の解釈で重要となるからである。特に、Naumis の考察 [36] は簡潔に重要な性質を導いているので、ここでその骨格だけを紹介する：

与えられた有理磁束 $\Phi_0 = p_0/q_0$ に対して、 r 番目のギャップの Chern 数 σ_0 と磁気単位胞あたりの電子数 $\rho = r/q$ は、ある整数 τ 分の加減自由度を残して一般に

$$\rho = \Phi\sigma_0 + \tau \quad (\sigma_0, \tau \in \mathbb{Z}) \quad (1.24)$$

で関係付いていることが示されていた [37](導出は付録 D.3 参照)。Naumis はこの関係を基に次のように考察した：ここで磁束を $\delta\Phi$ だけ微増させた後、 E_F が入るギャップに注目する。その Chern 数が $\sigma_0 + \delta\sigma$ であるとする。このとき、電子密度 ρ の保存条件から

$$\rho = \left\{ \frac{p_0}{q_0} \sigma_0 \right\} = \left\{ \left(\frac{p_0}{q_0} + \delta\Phi \right) (\sigma_0 + \delta\sigma) \right\} \quad (1.25)$$

が $\delta\Phi \rightarrow 0$ の極限でも成立する (中括弧 $\{\dots\}$ は \dots の小数部分)。ここから直ちに、

$$\delta\sigma = nq_0 \quad (n \in \mathbb{Z}) \quad (1.26)$$

と分かり、式 (1.25) の最右辺を分解すると^{*17}、

$$\rho(\Phi, \sigma) \approx \rho(\Phi_0, \sigma_0) + nq_0\delta\Phi \quad (1.27)$$

が得られる^{*18}。これは、状態密度 $D(E(\phi_0, \sigma_0)) \equiv \delta\rho(\Phi_0, \sigma_0)/\delta E$ を導入すると

$$D(E) \approx nq_0 \left(\frac{\delta E}{\delta\Phi} \right)^{-1} \quad (1.28)$$

と書き換えられる。したがって^{*19}、次のことが言える：

n が (E, Φ) プロット中のある一点に向かって増大 (減少) 列をなすならば、
その点では状態密度が発散する、すなわちそこは **Van Hove** 特異点である・・・(☆)

Naumis は実際に、正方格子の場合の $\{E, \Phi\}$ プロット^{*20}に現れるそのような箇所を調べ、この振る舞いを確かめている^{*21}。

さらに式 (1.24) からは、

$$\text{『} (\rho, \sigma_H) \text{ が解であるならば、} (1 - \rho, -\sigma_H) \text{ もまた解である』}$$

^{*17} $\delta\Phi \rightarrow 0$ の limit で有限に残りうる項は $\delta\Phi\delta\sigma$ のみであるから、この limit で $\{\}$ 内の小数部分は 1 以下に抑えられ、小数部分の項別の和と一致する。

^{*18} これは、Streda が熱力学的議論から導いた関係式 $\sigma_H = (hc/e)(\partial N(E)/\partial B)|_{T, E_F}$ [38, 39] と明らかに整合していて、ともに、Hall 伝導度は磁場変調に対する電子数の線形応答係数であることを意味する。

^{*19} 本来は $(\partial E/\partial\Phi)$ の振る舞いについて慎重な吟味が必要であるが、ここではそれが n よりも強く発散しないものと想定して話を進めている。

^{*20} “Hofstadter の蝶” [40] として有名。

^{*21} 具体的な題材は正方格子に限定されているが、Hatsugai らの議論 [41] に基づくと、蜂の巣格子などに対しても、正方格子の (1.24) に対応する有効的な方程式が得られ、定性的には類似の考察ができるはずである。というのは、格子の変形で保たれるようなギャップより下の電子をまとめて取り扱う限りにおいて、これは断熱的变化 (電子状態のトポロジーを変えない) とみなせるからである。

ことが結論される [37]^{*22}。したがって、

一定の Φ に対して、あるギャップに向かって $n > 0$ が発散的な列をなすならば、そのギャップの反対側からは $n < 0$ の発散的な列が向かってくる・・・(☆☆)

ことが分かる。

1.6 本研究の目的

1.1.3 で述べたことを踏まえ、本研究は次の目的を掲げて進めた:

- (i) 現状の $|N| \sim 1$ を 1 桁程度増大させる可能性を秘めた磁性体のプロトタイプを理論的に提案する。
- (ii) 前項に本質的な物理を理解する。

^{*22} これは、バンドのトポロジーに関する、いわば大域的な電子-正孔対称性と言える。第4章で計算を示すモデルが近似的にもっている 局所的な電子正孔対称性 よりも緩いものである。

第2章

計算手法とその基礎理論

2.1 密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算

- DFT

N_e 個の電子からなる系の多体ハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{U} + \mathcal{V} \quad (2.1)$$

$$\mathcal{T} \equiv \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \quad (2.2)$$

$$\mathcal{U} \equiv \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.3)$$

$$\mathcal{V} \equiv \sum_i v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \quad (2.4)$$

のように、1 体項である運動エネルギー \mathcal{T} および電子系の環境がつくる場によるポテンシャル \mathcal{V} と、2 体項である電子間相互作用 \mathcal{U} の和である。これについての Schrödinger 方程式を解析的に解くことは出来ない。しかし、 N_e 体の状態 $\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$ における電子密度期待値 $n(\mathbf{r}) \equiv \langle \Psi | \mathbf{r} | \Psi \rangle$ を考えると、(i) $n(\mathbf{r}) \rightarrow \mathcal{V}$ の対応が一意的であること、および (ii) 系の基底エネルギーは、関数形 $n(\mathbf{r})$ の変分に関するエネルギーの極小値であることが厳密に示されており (Hohenberg-Kohn(H-K) の定理)、これに基づくと次が導かれる:

密度に関するエネルギー汎関数 $E[n(\mathbf{r})] \equiv \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$ の形が既知ならば、 $E[n]$ の最小化で厳密な基底状態が得られる (密度汎関数理論; DFT)。

- Hartree-Fock レベルの一電子近似

多電子波動関数を、単一の Slater 行列式で近似する。すなわち、一電子軌道 $\{\phi_i\}$ を用いて $|\Psi\rangle = \sum_{P_I \in \mathcal{P}} (-1)^{p_I} \prod \phi_i(\mathbf{r}_j)$ と書かれる形に制限する (\mathcal{P} は、 $P_I: \{i\} \rightarrow \{j\}$ を元とする N 次の置換群、 p_I は P_I が偶 (奇) 置換ならば $+1(-1)$ をとる 2 値変数である。以後は、この近似を採用する。

- Non-collinear(NC) 性の考慮 (参考: 資料 [42])

本研究が対象とする状況のようにスピン空間と実空間が独立でないとき、系に global なスピンの量子化軸を選ぶことは一般にできない。言い換えると、系の固有状態は実空間座標に依存する 2 成分をもったスピノルとして、

$$|\Phi_\nu(\mathbf{r})\rangle = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \phi_\nu^\sigma(\mathbf{r}) |\sigma\rangle \quad (2.5)$$

と表される。このような場合には、H-K の定理における密度 $n(\mathbf{r})$ をスピン密度

$$n_{\alpha\beta}^{\mu} \equiv \langle \alpha | \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}\rangle \sigma_{\mu} \langle \Psi_{\nu} | \beta \rangle \quad (2.6)$$

の ($\mu = 0$) 成分であるスピン数密度 $\equiv n_{\alpha\beta}$ に、スピン非依存ポテンシャル v_{ext} をスピン依存ポテンシャル $w_{\alpha\beta}$ に置き換えることで、そのまま拡張できる [43]。スピン数密度 $\{n_{\alpha\beta}\}$ を与える単一 Slater 行列式型の波動関数ではさんだ全エネルギー期待値は、

$$E[\{n_{\sigma\sigma'}\}] = T_0 + \sum_{\alpha\beta} \int w_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) n_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n'(\mathbf{r})n'(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\{n_{\sigma\sigma'}\}] \quad (2.7)$$

と書ける。ここで、 $T_0 \equiv \sum_{\alpha} \sum_{\nu} \langle \phi_{\nu}^{\alpha} | \mathcal{T} | \phi_{\nu}^{\alpha} \rangle$ である。最後の項 E_{xc} には、 \mathcal{U} からの寄与のうち第3項 (Hartree ポテンシャル) を除いたすべて (交換・相関エネルギー) に加えて、本来の多電子波動関数の微分を正確に評価した真の運動エネルギー T と、一電子軌道ごとの微分で評価した T_0 の差も押し付けた。

H-K の定理 (ii) によると、真の $n_{\sigma\sigma'}$ は式 (2.7) の停留点を与える、即ち、汎関数微分=0 となる。この条件を実際に計算すると、Kohn-Sham 方程式と呼ばれる一電子方程式

$$\sum_{\sigma'=\alpha,\beta} [(T + \mathcal{V}_{\mathcal{H}})\delta_{\sigma\sigma'} + (w_{\sigma\sigma'} + V_{\text{xc}}^{\sigma\sigma'})]\phi_{\nu}^{\sigma'} = \varepsilon_{\nu}\phi_{\nu}^{\sigma}, \quad (\sigma = \alpha, \beta) \quad (2.8)$$

が得られる。ただし、Hartree ポテンシャル $V_{\mathcal{H}} \equiv \int d\mathbf{r}' (n(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|)$ 、交換相関ポテンシャル $V_{\text{xc}} \equiv \delta E_{\text{xc}}/\delta n_{\sigma\sigma'}$ を導入した。これを解くと、式 (2.5),(2.6) を使って $\{\phi_{\nu}^{\sigma}\} \rightarrow \Phi_{\nu} \rightarrow \{n_{\alpha\beta}\}$ が得られるが、これは解かれるべき方程式 (2.8) そのものを決定するのに必要な量である。方程式 (2.8) に input する $\{\phi\}$ と、解いて output される $\{\phi\}$ の収斂する先が、求める基底状態を与える (SCF 計算)。

- サイト毎のスピン対角化, 平均スピンの向き, その拘束法 (参考: 資料 [42])

さて、電子スピンの状態を表すスピノル $(\phi^{\sigma}, \phi^{\sigma'})^{\text{T}}$ は SU(2) 回転行列 $U(\theta, \phi)$ によって $(\phi^{\sigma}, \phi^{\sigma'})^{\text{T}} \rightarrow U(\phi^{\sigma}, \phi^{\sigma'})^{\text{T}}$ と変換するから、スピノルへの射影演算子で構成されるスピン偏極ベクトル=Pauli 行列のベクトル^{*1} σ は、 $\sigma \rightarrow U\sigma U^{\dagger}$ と変換する。したがって、各サイト毎に適当な U を用いれば必ずスピン密度 (2.6) の $\mu = 0, 3$ の2成分 (数密度と z 成分の密度) が同時対角化可能である。サイトに local なこの z 軸は、global 座標系 (下付き “0” で表記) の z_0 軸を、 y_0 軸まわりに角 θ 回転 $\rightarrow z_0$ 軸まわりに角 ϕ 回転したものである。この関係から、回転角は global 系でのスピン数密度を用いて

$$\phi = -\tan^{-1} \frac{\Im n_{\alpha\beta}}{\Re n_{\alpha\beta}} \quad (2.9)$$

$$\theta = \tan^{-1} \frac{2\{\Re(n_{\alpha\beta}) \cos \phi - \Im(n_{\alpha\beta}) \sin \phi\}}{n_{\alpha\alpha} - n_{\beta\beta}} \quad (2.10)$$

と求まる。これは “各サイトにおける平均スピン” の向きを示す量である。この量を抛りどころとする計算手法で、本研究で極めて重要な役割を果たしたのが、“NC スピン拘束-DFT 計算” [44] である。この方法では、式 (2.7) の全エネルギーに調和ポテンシャル

$$E_{\text{cs}} \equiv v \sum_i \sum_{\alpha\beta} (n_i - n_i^{(0)})_{\alpha\beta}^2 \quad (2.11)$$

を加えることで、各サイトでの平均スピンを (θ_0, ϕ_0) の方向に拘束する。ここで、 n_i は SCF 計算の現ステップにおけるスピン数密度 (2×2 行列) である。 n_i の表す平均スピンの向きが、global な z 軸を基準にそれを (θ, ϕ) だけ回転 (表現行列 U) した向きにあるとすると、 $n_i^{(0)}$ は、 n_i を、その向きを基準軸として $(-\theta_0, -\phi_0)$ だけ回転 (表

*1 以降、単位行列 σ_0 も含める。

現行列 U_0^\dagger) した平均スピンを表す。即ち、 $n_i^{(0)} = U_0^\dagger U n_i U_0$ である。式 (2.11) のエネルギーは、 $U = U_0$ に限ってゼロ、それ以外では正值をとるから、所望の方向にスピンを拘束するのに適していることがわかる*2。

- 交換相関エネルギー汎関数：一般化密度勾配近似 (GGA) + Hubbard U 補正

式 (2.8) を解くには $E_{xc}[n_{\sigma\sigma'}]$ の汎関数形を知らねばならないが、その厳密な形は知られていない。本研究では標準的な近似法である GGA を用いた。なお、GGA のみでは現実的な多軌道系における局在的電子状態の記述には不十分で、いわゆる”Hubbard U ”による補正項が有用となる。実際に、EuO の計算 (第 5 章参照) ではこれを用いている。それは、

$$E_{xc}[n_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})] \sim E_{xc}^{\text{GGA}}[n_{\sigma}(\mathbf{r})] + E_U[n_s] \equiv \int d\mathbf{r} f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) + \frac{1}{2} \sum_{ipl} U_{ipl} [\text{Tr}(n_s) - \text{Tr}(n_s n_s)] \quad (2.12)$$

とするものである。中辺と右辺の各項はそれぞれ対応している。第 1 項内の関数形 f としては、*OpenMX* が備えている”GGA-PBE” (Perdew-Burke-Ernzerhof[45] が提案したもの) を用いた。GGA は、一様電子ガスの厳密解である局所密度近似 (LDA) よりも電子分布の非一様性を良く表現しうる枠組みであるが、 $3d, 4f$ 電子など局在性が著しく大きい状況の記述には難がある。その改善を担う項が、第 2 項の Hubbard- U 項である。これは同一原子内に居合わせる局在電子たちの間の Coulomb 反発エネルギーであり、磁性研究で長年調べられてきた Hubbard 模型から借りてきたものである。実際の計算では、同一原子 (指標 i) 内かつ同一の動径分布 (指標 p) と角運動量子数 l をもった状態 ($m\sigma$) - ($m'\sigma'$) 間で、占有電子数 $n_s \equiv \{n_{ipl,mm'}^{\sigma\sigma'}\}$ の積に比例する反発エネルギーを取り入れる。

2.2 Wannier 基底による電子状態の表現

無限結晶の物理量 (本論文の主要な興味である輸送係数もすべて) は、波数 \mathbf{k} に関する積分で表現される。それを数値計算で良く近似するには、十分な数 $\sim N_{\text{samp}}$ 個の \mathbf{k} 点で被積分関数をサンプリングする必要がある。その数は一般に、Bloch 電子状態の self-consistent 計算 (全エネルギーの最小化手続き) を収束させるのに必要なサンプリング数よりもずっと多い*3。

そのような多数の \mathbf{k} 点ごとに Bloch 状態を non-SCF 計算することは可能であるが、各点での計算は単位胞が含む全 (価) 電子数に対応する次元の固有値問題であるため、計算コストは大きい。また、サンプリングパターンを変えたいとなると、その度にこれをやり直す羽目になる。これらの問題を克服する優れた方法として本論文で採用した手法が、Wannier 関数による電子状態の補間である。以下、論文 [47] に依拠する。

Wannier 関数 $|\mathbf{R}n\rangle$ は、波数 \mathbf{q} の足をもった Bloch 関数の Fourier 変換であり、実格子点 \mathbf{R} ごとに次のように定義される:

$$|\mathbf{R}n\rangle = \sum_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} |\psi_{n\mathbf{q}}\rangle \quad (2.13)$$

これは、ハミルトニアン固有状態である Bloch 関数のバンド指標 n をそのまま受け継いでいて、逆変換をすれば $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\mathbf{R}n\rangle$ のように単に元の Bloch 関数を復元するものである。

さて、上述の問題点に戻って、興味ある物理量の計算に N_{samp} 個程度の \mathbf{k} 点サンプリングが要求される場合を考える；計算コストの観点からは、 $N_q (\ll N_{\text{samp}})$ 個の正しい Bloch 関数から作られた N_q 個の Wannier 関数を使って、

*2 Zeeman 項による拘束と違って、スピンの伸縮はともにエネルギーの損をもたらす。したがって、方向自由度だけに作用し、物質が内在する自然なモーメントスケールを攪乱しない。

*3 全エネルギーを左右する電子間の相互作用は、電子同士が離れるにつれて確実に減衰するため、その Fourier 変換はかなり broad であるのに対して、例えば本論文の主役である異常 Hall 伝導度の場合は、数 meV ほどの小さなバンド間ギャップ付近で急激に変動することが、諸々の報告 (例えば [46] など) から明らかである。後者の事実は、そのような場合の AHE には実空間を遍歴する電子が強く寄与することを示唆している。

なるべく精度を落とさずに $N_{\text{samp}} \gg N_q$ 個の k 点での波動関数を推定 (補間) したい。そこで注目するのは、任意の $U(N)$ 回転でバンドを混ぜて作った関数 $|\mathbf{R}m\rangle \equiv \sum_n U_{mn} |\mathbf{R}n\rangle$ のセットも、 $|\mathbf{R}n\rangle$ のセットと同等に基底関数系としての資格をもつこと、然るにそれらを同じ数 N_q だけ取ってきて、サンプリング数 N_{samp} に関する (積分値への) 収束の速さは同じとは限らないだろう、ということである。収束を最大限速めるには、 N_q 個の k 点たちの隙間の領域でなるべく一定の値を保つような Bloch 的基底関数系が望ましく、それに対応する Wannier 関数としての適性は何かと問えば、実空間でもっとも広がり小さい (局在性の強い) もの と推察できる*4。このような指針で作られる Wannier 関数は、最局在 Wannier 関数 (MLWF) として知られる [47, 48]。この枠組みにおいて、WF の広がりを表す量は、考える空間をひとたび固定すると一意に決まる Ω_I と、空間内の線形変換で変化する $\tilde{\Omega}$ の和として書ける。それぞれの表式は、

$$\Omega_I \equiv \sum_n [\langle r^2 \rangle_n - \sum_{\mathbf{R}m} |\langle \mathbf{R}m | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle|^2] \quad (2.14)$$

$$\tilde{\Omega} \equiv \sum_n \sum_{\mathbf{R}m \neq \mathbf{0}n} |\langle \mathbf{R}m | \mathbf{r} | \mathbf{0}n \rangle|^2. \quad (2.15)$$

であり、MLWF を求める手続きは、 $\{|\mathbf{R}m\rangle\}$ に許された自由度に関して、まずは Ω_I を、次いで $\tilde{\Omega}$ を最小化する問題となる。

ある物質の Bloch 状態が N_q 個の k 点上で求まっていて、ここから M 本の MLWF を入手したいとする。

指定すべき重要な情報は、(i) 考慮するエネルギー範囲 (outer window; W_{out})、(ii) もとの Bloch 状態を厳密に再現したいエネルギー範囲 (inner window; W_{in})、および (iii) MLWF の初期予想 $\{|\mathbf{R}m\rangle_0\}$ の3つである。(i) の指定により、各 k 点で W_{out} 内に入るバンドの数 $N_k \geq M$ が決定する。(ii) は MLWF 作成に一般に必要なものではないが、本研究で MLWF を使う目的は「電子状態の補間」であるため必須である。この指定により、各 k 点で W_{in} 内に入るバンドの数 $M_k \leq M$ が決定する。(iii) は、 W_{out} , W_{in} 内の Bloch 状態に重要な成分をもつ軌道種をもっともらしく設定する*5。

これらの指定と整合させて計算しておくべき量は、 N_k 本のバンドのすべてのペア (mn) についての、隣接する k 点間での重なり行列 $M_{mn}^{(k,b)} \equiv \langle u_{mk} | u_{nk+b} \rangle$, M 本の $\{|\mathbf{R}m\rangle_0\}$ の N_k 本の Bloch バンドへの射影 A_{mn}^k である。

以上をもとに MLWF を得る流れは以下の2ステップである：

Ω_I の最小化 各 $k = q$ 点ごとに、 M 本の MLWF で張られるべき空間を定める。具体的には、 $N_k = M$ を満たす点では N_k 本の Bloch 状態そのものに一意に決まるので、やるべきことは無く、 $|u_{mk}\rangle_I \equiv |u_{mk}\rangle$ ($m = 1, \dots, M$) とする。一方 $N_k > M$ となっている点では、 W_{in} 内の M_k 本の Bloch 状態そのものと $(N_k - M_k)$ 本の線形結合から M 本の Bloch 的状態を選ぶ。どちらの場合も、 Ω_I は $M_{mn}^{(k,b)}$ の汎関数なので、後者の場合には、これを最小化するように繰り返し手続きを行って、 $|u_{mk}\rangle_I$ ($m = 1, \dots, M$) を求める。

$\tilde{\Omega}$ の最小化

上述の手続きを行うプログラムパッケージとして、*Wannier90*[49] が公開されている。

2.3 Wannier 基底による伝導度の計算

前小節の方法で得られた Wannier 関数を基底として、式 (1.14, 1.15) の通り表された伝導度テンソル $[\sigma_{ij}]$, $[\alpha_{ij}]$ の全成分を計算する。ここでは、そのうちの AHC、即ち $\sigma_{xy} \equiv \sigma_{xy}(\epsilon)|_{T=0}$ に絞って、その計算理論を紹介する。主に論文 [46] に依拠し、混乱を避けるために記法もなるべく忠実に倣う。

*4 一般論として、波数空間の距離 $\delta k = |G|/N$ 以下の短スケールでの Bloch 波動関数の変動は、実空間の距離 $\delta r = N|\mathbf{R}|$ 以上の長スケールでの波動関数の変動に起因するからである。

*5 部分状態密度を参考にする。併せて、結晶対称性や化学結合性の考察から、セットにすべき軌道の組や中心位置を推定する。

まず、表式 (1.14) が示すように*6、AHC は Berry 曲率の占有電子状態にわたる総和に他ならない。基底とバンド指標を明記すれば、

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{e^2}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}} \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{k}), \quad \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{n=1}^M f_n(\mathbf{k}) \Omega_{nn,\alpha\beta}^{(H)}(\mathbf{k}) \quad (2.16)$$

となる。ここに登場した Berry 曲率は、ハミルトニアン固有 Bloch 状態に関して定義された量である。我々は、得られた WF を使って計算したいので、その WF に対応する Bloch 的状態 $\{|u_n^W\rangle\}$ を使って表現した Berry 曲率 $\Omega_{mn,\alpha\beta}^{(W)}(\mathbf{k})$ を知る必要がある*7 それには、Berry 曲率の定義に現れる微分演算の変換則さえ求めればよい。結果は、

$$|\partial_\alpha u_n^{(H)}\rangle = \sum_m |\partial_\alpha u_m^{(W)}\rangle U_{mn} + \sum_m |u_m^{(H)}\rangle D_{mn,\alpha}^{(H)} \quad (2.17)$$

であり、ここに

$$D_{nm,\alpha'}^{(H)} \equiv (U^\dagger \partial_\alpha U)_{nm} = \frac{(U^\dagger \partial_\alpha H^{(W)} U)_{nm}}{\varepsilon_m^{(H)} - \varepsilon_n^{(H)}} (1 - \delta_{nm}) \quad (2.18)$$

である。式 (2.17) 第 1 項は、WF に対応する Bloch 的基底そのもの、第 2 項は真の Bloch 状態の $|u^{(W)}\rangle$ に関する展開係数、それぞれの k 空間での変化率に比例する。この置き換えを、Berry 接続・曲率の定義 (1.8) において行うと、

$$A_\alpha^{(H)} = \bar{A}_\alpha^{(H)} + iD_\alpha^{(H)} \quad (2.19)$$

$$\Omega_{\alpha\beta}^{(H)} = \bar{\Omega}_{\alpha\beta}^{(H)} - [D_\alpha^{(H)}, \bar{A}_\beta^{(H)}] + [D_\beta^{(H)}, \bar{A}_\alpha^{(H)}] - i[D_\alpha^{(H)}, D_\beta^{(H)}] \quad (2.20)$$

を得る。ここで、任意の行列 O に対して $\bar{O}^{(H)} \equiv U^\dagger O^{(W)} U$ なる記法を導入した。

Berry 曲率の数値計算は、式 (2.20) 2 段目の右辺を評価することになる。ここで、その各項の特徴を考察してみる：第 1 項は基底の変化率について 2 次、第 2・3 項は基底と展開係数それぞれの変化率について 1 次、第 4 項は展開係数の変化率について 2 次の量である。2.2 での考察を思い出すと、

計算に使う WF の局在性が良いほど、(第 4 項=“DD 項”) (第 2,3 項=“DA 項”) (第 1 項=“AA 項”) の傾向が強まり、(第 4 項) だけでも良い近似になる

ことが推論できる。このことは、顕に WF で表現した接続と曲率の式

$$A_{nm,\alpha}^{(W)}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \mathbf{0}n | \hat{r}_\alpha | \mathbf{R}m \rangle \quad (2.21)$$

$$\Omega_{nm,\alpha\beta}^{(W)}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} (iR_\alpha \langle \mathbf{0}n | \hat{r}_\beta | \mathbf{R}m \rangle - iR_\beta \langle \mathbf{0}n | \hat{r}_\alpha | \mathbf{R}m \rangle) \quad (2.22)$$

も裏付けている。右辺の和に寄与する \mathbf{R} は、WF の局在性が高いほど、小さい方からより少数に抑えられ、小さい値に留まるからである*8 さらに、式 (2.16) は、 $A^\dagger = A$ と $D^\dagger = -D$ を使って

$$\Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_n f_n \bar{\Omega}_{nn,\alpha\beta}^{(H)} + \sum_{nm} (f_m - f_n) (D_{nm,\alpha}^{(H)} \bar{A}_{mn,\beta}^{(H)} - D_{nm,\beta}^{(H)} \bar{A}_{mn,\alpha}^{(H)} + iD_{nm,\alpha}^{(H)} D_{mn,\beta}^{(H)}) \quad (2.23)$$

*6 これは半古典論から導出されていたが、散乱の弱い極限 ($\tau \rightarrow \infty$) では量子力学的な線形応答理論 (久保公式) と一致することが示される。

*7 単一バンドの場合は、c 数である Ω 自体が $U(1)$ ゲージ不変な量である。しかし、本論文で実際に扱うのは多バンド (N バンド) の状況である。この場合の $U(N)$ ゲージ不変量は、占有バンド $n \in \text{occ.}$ 間の回転だけを含む変換 $\Omega \rightarrow U^\dagger \Omega U$ で保存される $\text{Tr} \Omega \equiv \sum_{n \in \text{occ.}} \Omega_{nn}$ であり、個々の Ω_n は当然変化する。

*8 実際に式 (2.20) に現れるのは $O \rightarrow \bar{O}$ ($O = A, \Omega$) と変換した量であるが、最終的に必要なトレースはこの変換で不変なので、それもやはり小さい値に留まる。

と書き換えられる。この最後の DD 項は

$$\Omega_{\alpha\beta}^{DD} = i \sum_{nm} (f_m - f_n) \frac{\bar{H}_{nm,\alpha}^{(H)} \bar{H}_{mn,\beta}^{(H)}}{(\varepsilon_m^{(H)} - \varepsilon_n^{(H)})^2} \quad (2.24)$$

という、久保公式に類似の形で書ける。この表式から明らかに、

- DD 項 (および DA 項) には占有状態同士のペアからの寄与が存在しない。
- DD 項に主要な寄与を与えるのは、Fermi エネルギーを跨いで小さなギャップをもつバンドペアの occupied 側である。とくに、分子の $\bar{H}_{nm,\alpha} \bar{H}_{mn,\beta}$ 型の量が同程度の大きさをもったギャップ周辺同士を比較するならば*

ことが読み取れる。

*9 そうでない場合でも、 k 空間でギャップに近づくにつれて Ω が発散的に振る舞うことに変わりはない。それは、(分母が縮まる) につれて分子の $\bar{H}_{mn,\alpha}$ は一定値に近づくためである。というのも、一般に、ギャップの点 \mathbf{k}_0 からの隔たり $\Delta_\alpha \equiv k_\alpha - k_{0\alpha}$ に関して $\mathcal{H}(\mathbf{k}) - \mathcal{H}(\mathbf{k}_0) = \sum_\alpha \pi_\alpha \Delta_\alpha$ と展開でき ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 摂動論)、行列要素の非対角項には確かに Δ_α の線形項が現れるからである。

第3章

計算手順

3.1 仮定する磁気構造: スピン渦 (Skyrmion 結晶 (SkX) とその変種)

計算対象は、正方格子 (格子定数 a) 上の原子結晶構造と整合した N 倍周期の正方格子 (格子定数 Na) 上にスピン渦が並んだ系である。ここで“スピン渦”と呼ぶものは、それを構成するスピンの方向ベクトルが、単位胞の中心を原点とする極座標 (θ, ϕ) で、

$$\begin{cases} \theta = \pi \left\{ 1 - \alpha \left(\frac{r}{\beta\lambda} \right) \right\} & \text{for } r < \beta\lambda, \quad 0 \text{ otherwise} \\ \phi = \tan^{-1} \left(\frac{y}{x} \right) \end{cases} \quad (3.1)$$

と表されるものと定める。2.1 のスピン拘束手法によって、各原子位置でこの方向に拘束した。ここで、2つのパラメータ ($0 < \alpha \leq 1$, $0 < \beta \leq 1$) を導入したが、 $\alpha = 1$ の場合だけが SkX に対応する。 β はスピン渦 (単位胞に対する相対的な) 大きさを、 α は単位胞の中心 ($r = 0$) からスピン渦の外周 ($r = \beta\lambda$) までの極角の変化幅、をそれぞれ調整する。Skyrmion 構造が興味のある中心ではあるが、構造変化による影響をみるために α を設定して変化させた。図 3.1(上) の黄色部分が、スピン渦の領域に対応する。この領域内では、ベクトルポテンシャル (1.23) による磁場が生じていて、その連続極限での表式 $\mathbf{B} = (0, 0, B(r))$ は、式 (B.9) に仮定する形 (3.1) を代入して計算すると、

$$B(\tilde{r}) = \frac{\pi \sin[\pi(1 - \alpha\tilde{r})]}{4\tilde{r}} B_0 \quad (3.2)$$

と求められる。ここに、 \tilde{r} はスピン渦半径で測った動径位置 $r/(\beta\lambda)$ である。ここで、磁束量子 ϕ_0 1 個が半径 λ の円を一樣に貫くときの磁束密度 $B_0 \equiv \phi_0/(\pi\lambda^2)$ を定義した。SkX の場合の $B(r)$ の動径分布は図 3.1(下) の通りである。

なお、ここで考えている Skyrmion の構造を含む“O(3)Skyrmion”の一般形 (たとえば [50]7.7 節参照) を踏まえると、次のことが言える：

- (i) 方位角 ϕ については、任意定数 ϕ_0 を付加しても同じトポロジカル量子数の Skyrmion の解である。したがって、例えば、面内スピンの放射状構造 ($\phi_0 = 0$) と \mathbf{e}_ϕ 方向の渦状構造は、強結合極限では全く等価である*1。
- (ii) 極角 θ については、 ϕ に依存していなければ r に対する関数形は任意である。実際、式 (3.1) の $\theta(r)$ はひとつの特殊な取り方に過ぎない。

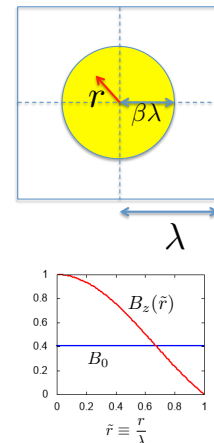


図 3.1 (上) 正方 SkX の単位胞子. (下) 有効磁場の動径距離依存性.

*1 式 (1.22) で書かれる飛び移り振幅が一樣シフト $\phi_i \rightarrow \phi_i + \phi_0$ for all i で不変であるため。

3.2 計算の流れ

本研究の計算は、図 3.2 に示す手順にしたがった。過程 (I)~(IV) それぞれの詳細は以下の通りである：

(I) *OpenMX*[51] による第一原理電子状態計算

Spin-constraining non-collinear DFT2.1 に基づく数値計算により、スピン渦構造に拘束された Bloch 波動関数の組 $\{|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle\}$ を得る。次のステップに渡す情報として、必要なエネルギー範囲内の Bloch 状態に関して、重なり積分 $\{M_{mn}^{\mathbf{k},\mathbf{b}} \equiv \langle u_{m\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle\}$ 、(Wannier 的) 試行関数 $\{|g_n\rangle\}$ の成分 $\{A_{mn} = \langle \psi_{m\mathbf{k}} | g_n \rangle\}$ およびエネルギー固有値 $\{\varepsilon_{n\mathbf{k}}\}$ をファイルに書き出す。

(II) *Wannier90*[49] のメインモジュール *wannier90.x* による WF の局在化手続き

必要に応じてエネルギー範囲を絞り、(I) で得られた Bloch 状態の Fourier 変換として初期 Wannier 関数を計算する。それは (I) から渡された $\{A_{mn}\}$ をもとに $|g_n\rangle$ で展開してある。それらに線形変換を施しながら局在度を高め [47, 48]、改善された Wannier 関数を得る。

(III) *Wannier90* の後処理モジュール *postw90.x* による輸送係数計算 [52, 46]

(II) で得られた“良い”Wannier 関数を基底として式 (1.14) の量を計算し、続いて温度による電子分布広がり効果を加えた計算を行って最終的に式 (1.1) を評価する。なお、ANE の評価、すなわち *postw90.x* から得られた $\sigma_{xy}^{\Omega}(\varepsilon)$ から式 (1.17) を計算するツールは別途作成した。

(IV) *OpenMX* に接続する Chern 数計算プログラム [53][Fukui-Hatsugai-Suzuki の手法 [54] による]

各バンドに分布する Berry 曲率を計算し、それを BZ 全域で積分して Chern 数の分布 $\{C_n\}$ を得る。

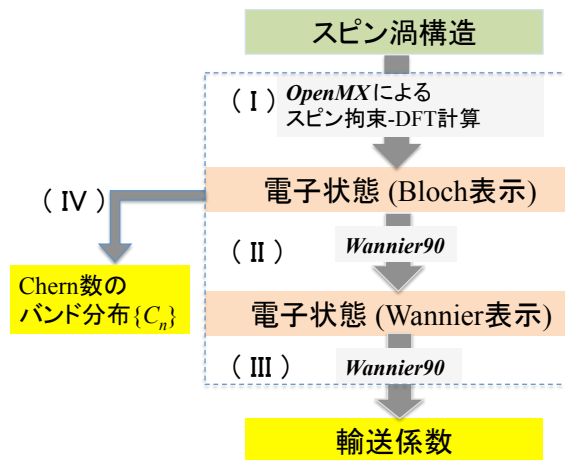


図 3.2 計算の流れ

第4章

具体的計算：単一軌道スキルミオン結晶

4.1 モデル

原子結晶構造

2次元正方格子(格子定数 $a = 3.3\text{\AA}$)の各基本単位胞に水素原子(1個の s 電子がある状況を想定)後の議論で役立つため、ここでスピン自由度を考えない*1場合の tight-binding 近似のスペクトルの概略をみておく。図のように、1軌道をもった2サイト(それぞれが副格子 A,B をなす)を含む単位胞をとって最近接・第2近接の飛び移り積分をそれぞれ t, t' とする。A,B それぞれの中で、それに属する原子の軌道を混ぜて作った Bloch 的軌道を基底とするハミルトニアンは、いまは A と B が等価であることを考慮すると、 $f(\mathbf{k}) \equiv 2t'(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$, $g(\mathbf{k}) \equiv 2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$ を成分として

$$\mathcal{H}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} f(\mathbf{k}) & g(\mathbf{k}) \\ g^*(\mathbf{k}) & f(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

と書ける。固有エネルギーは、 $\varepsilon(\mathbf{k}) = f(\mathbf{k}) \pm g(\mathbf{k})$ であり、 $t' \ll t$ のときには、 ε が解ならば $-\varepsilon$ も解としてもつ、即ち電子正孔対称な系とみなせる。

スピン結晶構造

原子構造の基本単位胞の各辺を N 倍した単位胞の超格子でひとつの Skyrmion(直径 Na) を形成している。 $N = 6$ のものを図 4.1 に示す。以下で輸送係数の結果は $N = 6$ のものについてのみ示し、 N をより大きくした

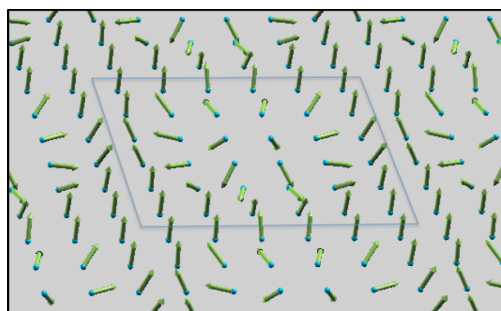


図 4.1 6×6 SkX をなすスピンの周期構造. 四角枠が単位胞を示す.

場合については定性的振る舞いを考察するに留める。 $N = 6$ のときの Skyrmion 直径 1.98nm は、これまでに報告されている最小レベル $1 \sim 3\text{nm}$ [34, 55] におおよそ対応している。

*1 これは、単純な(共面・共線的)強磁性構造に完全に分極した電子バンド(以下、SkX 状態と対比して FM 状態と呼ぶ)をみることに、言い換えると、式(1.23)の下で囲んだ一文において $\mathbf{B}_{\text{spin}} = 0$ の状態をみることに対応する。

現実系との対応 ここでの計算は水素そのものの結晶状態ではなく、例えば実際にナノスケールのスキルミオン様状態が示唆されている SrFeO₃[56] などの金属元素化合物を想定している。特に、各サイトに単一軌道であるという意味で、本モデルとの良い対応関係が期待できる例としては、3d 軌道の結晶場分裂とスピン分裂により孤立的な $e_{g\uparrow}$ 軌道の現れた状況が考えられる。

4.2 計算条件・パラメータ

電子状態計算

擬ポテンシャル法, 交換相関項: LSDA, 基底: カットオフ半径 7Bohr の水素擬原子基底 { s 波 2 個, p 波 1 個},
電荷密度エネルギーカットオフ: 210Ry,
 k 点メッシュ (SCF 計算): $7 \times 7 \times 1$.

Wannier 基底作成

$\tilde{\Omega}$ 最小化の収束条件: 10^{-9}\AA^2 .

輸送計算

k 点メッシュ (積分): $50 \times 50 \times 1$, 緩和時間 $\tau = 100\text{fs}^*2$

4.3 結果と考察

4.3.1 電子状態と電気伝導度

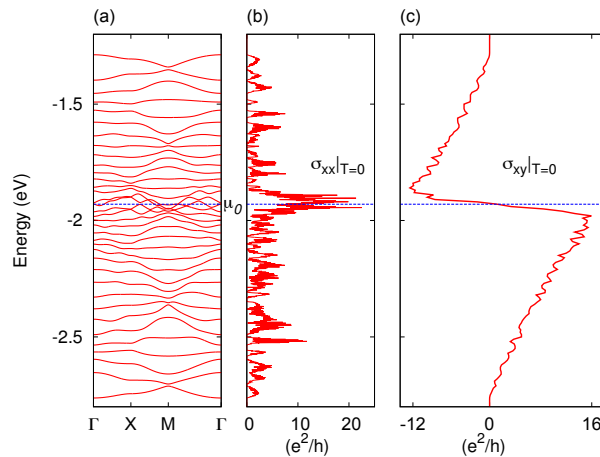


図 4.2 6×6 SkX の (a) バンド分散関係, (b,c) 縦伝導度 σ_{xx} (b) と横伝導度 σ_{xy} (c) の Fermi エネルギー依存性.

占有された 36 本のバンドの分散関係を図 4.2 の (a) に示す。特徴として、

- (i) 中央付近のエネルギー $E \sim \mu_0$ に関して対称的な形状である

*2 実験データを参考に τ を選ぶかと思っても、水素原子がつくる本モデルでは何を参照系とすべきか悩ましかった。100fs という選択は、たしかに恣意的である。しかし偶然にも、この値は EuO 薄膜の計算 (第 5 章参照) において、実験データを根拠に選んだ値と一致しており、その意味で十分に現実的な大きさといえる。

(ii) $E \sim \mu_0$ よりも十分に低いか高いエネルギーではバンドの孤立性が高い (各隣接バンドペアのギャップが明瞭である、の意) のと対照的に、 $E \sim \mu_0$ では 4、5 本のバンドが密集している (以後、前者と後者 (のエネルギー領域) をそれぞれ、「正則バンド (領域)」, 「特異バンド (領域)」と呼ぶ)。

(i) は、4.1 で述べた「電子・正孔対称性」を本モデルが近似的には良く備えていることの反映といえる。まず、SkX 構造ができて BZ の面積は $1/36$ になっているが、正方対称性は元のままであることを考えると、 μ_0 を中心とする電子正孔対称性が保たれること、したがって (i) は理解できる。特に、何回 BZ が縮小されてバンドが折り畳まれてもこの状況は変わらないから、この対称性は任意の $N \times N$ -SkX が保持するはずである。(ii) もこのことと関連しているはずであるが、これだけから特異バンドの密集まで説明することは難しい。

さて、図 4.2(a) の特異バンド領域を拡大したのが図 4.3(上) であり、そこで赤く描いたバンド (特異バンドのひとつ) の Berry 曲率を対数プロットしたのが同図 (下) である。同図 (上) インセットで更に拡大して示しているのが描画経路において最も小さいバンド間ギャップであり、約 0.05meV である。つまり、“ほぼ縮退している”特異バンドたちもすべて、数値的には微小なギャップで互いに分離している。一方、同図 (下) からは、「より小さなギャップの近傍ほど、より強い Berry 曲率が分布する」傾向が読み取れる。これは、式 (2.24) の下の箇条書き第 2 項目第 2 文で述べた振る舞いの例と言えそうである。

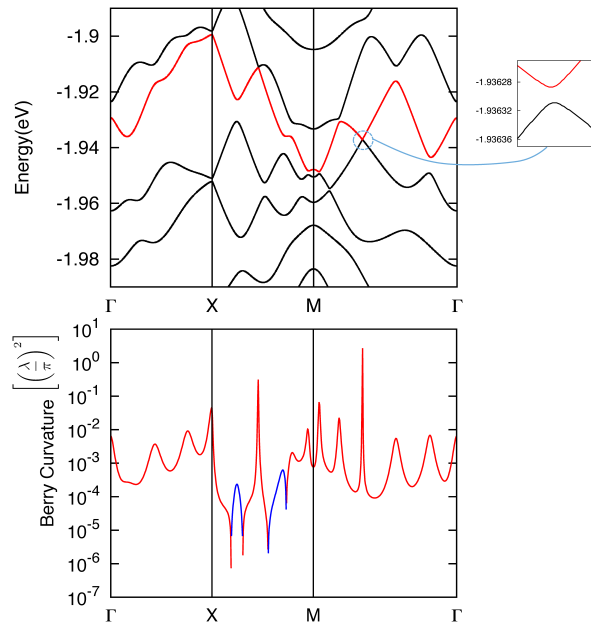


図 4.3 6×6 SkX の分散関係の特異バンド領域拡大図 (上), および 赤で示したバンドの Berry 曲率分布 (下).

さて、図 4.2 の (b) と (c) はそれぞれ、絶対零度での電気伝導度の対角・非対角成分の Fermi エネルギー依存性である。ここから以下のことが読み取れる：

- 対角電気伝導度は、 μ_0 を原点とする偶関数に近い。とくに、特異バンド領域に著しいピークをもつ。
- 非対角電気伝導度は、 μ_0 を原点とする奇関数に近い。とくに、正則バンド領域では概して単調な増加関数であり、特異バンド領域との二つの境界それぞれの付近で負・正の極値をとる。

これらも上述の電子正孔対称性をよく反映している。とくに、 μ_0 近傍での符号に着目すると $\sigma_{xy} \geq 0$ ($\varepsilon_F \leq \mu_0$) (複号同順) となっており、これは実験的に電子・正孔を区別するための基礎として知られる関係で、古典論でも解釈可能で

ある(付録Cの式(C.1)は σ_{xy} と電荷 q の符号が一致することを意味する。)

4.3.2 熱電物性

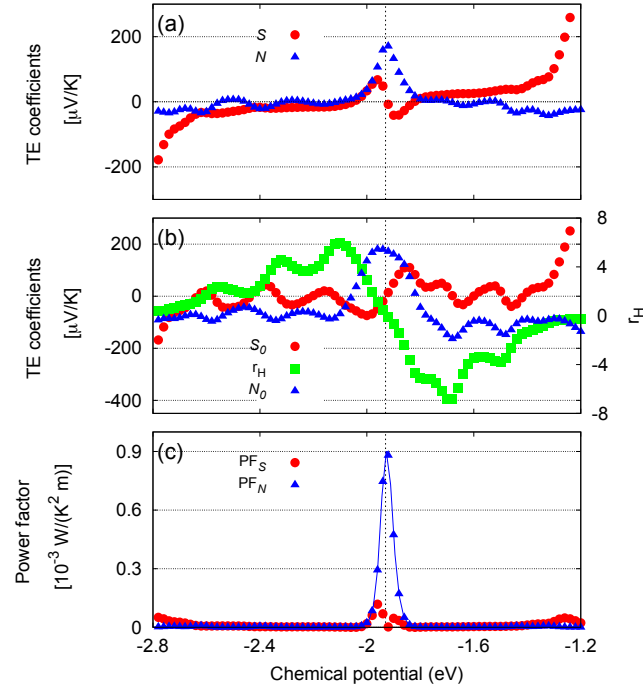


図4.4 6×6 SkX の熱電係数の化学ポテンシャル依存性. 温度は 300K. (a) S と N . (b) S_0 と N_0 (左軸) および r_H (右軸). (c) S , N それぞれを用いた熱電変換における出力因子.

ここでは、電子充填率の変化に対して図 4.2(a) のバンド構造が大きく変化しないと仮定し (rigid band 近似)、そのバンド上に振られた化学ポテンシャル μ の各値に対する物性値を議論する。図 4.4(a) は測定にかかる熱電係数 (式 1.1)、同図 (b) はそれらを構成する純粋 Seebeck/Nernst 係数と Hall 角比, 同図 (c) は (a) の係数それぞれに対応する熱電変換における出力を決める量 (出力因子) である。温度は 300K に固定している。(a-c) すべてに示している点線 $\mu_0 \equiv -1.93\text{eV}$ は、特異バンド領域中央付近で $r_H = 0$ となるエネルギーである。

まず、図 4.4 の μ の範囲を広く見渡したときには以下のことが読み取れる (考察も含める) :

- (i) (b) について : S_0 , r_H は $\mu = \mu_0$ まわりで概して奇関数的、 N_0 は偶関数的である。これらは既述の電子・正孔対称性の反映である。特に r_0 については 4.3.1 で指摘した σ_{xy} の振る舞いから直ちに理解できる。 S_0 , N_0 については、 σ_{ij} の偶奇性と表式 (1.17) の低温近似式 (Mott の関係, 導出は付録 H を参照):

$$\alpha_{ij}(T, \mu \simeq \varepsilon_F) \simeq \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} \frac{d\sigma_{ij}(0, \varepsilon_F)}{d\varepsilon_F} T, \quad (4.2)$$

から理解できる。すなわち、伝導度の偶 (奇) 性が、その微分に比例する熱電係数の奇 (偶) 性を与える^{*3}。

- (ii) (b) について : 純粋 Seebeck/Nernst 係数はともに μ に対して振動する。極値のオーダーはともに $\approx 10^2 \mu\text{V/K}$ であるが、振動しながらも絶対値と負符号が安定的な N_0 とは対照的に、 S_0 の振動は符号反転を伴う (N_0 の符

*3 低温近似ということは、注目温度の $k_B T$ (今の 300K では約 30meV) 程度よりも細かいスケールの σ_{ij} の振動については、そのような単純な対応はつかない。しかし、今注目しているのは (最も細かい正則・特異バンド領域の境界付近でも) 30meV 以上の構造なので、Mott の式で凡そ捉えられて然るべきである。

号反転は正則・特異領域の境界においてのみ)。この振る舞いは、次のような S_0 と N_0 の重要な違いをハッキリと示すものであって興味深い。即ち、300K の温度スケールで均して見たときに、 N_0 のほうは FM 状態の 2 本のバンドの電子正孔対称性 (大きなエネルギースケール) しか感知していないのに対して、 S_0 のほうは、SkX 状態形成に伴って生じた磁場 \mathbf{B}_{spin} により分裂して生まれたサブバンド [図 4.2(a)] 毎の電子的 \leftrightarrow 正孔的振る舞いの移り変わり (小さなエネルギースケール) を捉えている*4。その中でも、 μ_0 の直上・直下の反対称構造は特別で、複数からなる特異バンド全体に属する電子的ないし正孔的キャリアを意味する*5。

- (iii) (b, a) について：正則バンド領域の両端 (以後 “band edge” と呼ぶ) および特異バンド領域の中央付近 (“band center”) を除いた領域で $r_H \gg 1$ である。これは当該領域での S と N 両方に強い抑制効果をもたらす。
- (iv) (a, c) について： S と N は前項の抑制効果が効きすぎない領域で際立って大きくなる箇所がある。それは、band edge 近傍の発散的な $|S|$ と、band center 近傍でピーク構造をもった N と S である。 S , N にそれぞれに対応する出力因子は、ともに band center のほうで最大となる。

このうち (iv) を動機付けとし、band edge と band center それぞれについて、定量性を加えた考察を行うことにする (特に、式 (1.1) に基づいて各熱電係数への増強・相殺・抑制効果*6のほどを吟味する)。

band edge

$\mu \simeq -2.7\text{eV}$ を見ると*7、Seebeck 係数は純粋係数との差が相対的に小さく $S \simeq S_0 \simeq -70\mu\text{V/K}$ であるのに対して、Nernst 係数は純粋係数から大きく抑制されて $N \simeq 0.3N_0 \simeq -20\mu\text{V/K}$ である。この振る舞いは大きな Hall 角比 $r_H > 0.5$ の結果である*8。この付近の電子 (e^-) と、その対称ペアにあたる正孔 (h^+) [エネルギー位置 $\simeq \mu \simeq -1.3\text{eV}$] について、各量の符号関係は表 4.1 に示す通りとなっている。これらを総合して、次のことが言

表 4.1 band edge 付近、 S が大きくなる領域での各量の符号関係、および熱電係数と純粋係数の比較 (赤字は増強効果を含むもの)。

	S_0	N_0	r_H	$ S $	$ N $
e^-	-	-	+	$\sim S_0 $	$< N_0 $
h^+	+	-	-	$\sim S_0 $	$< N_0 $

える：

電子・正孔どちらに対しても、 $|S|$ は、増強・抑制の 2 効果が競合する結果、比較的大きな $|S_0| \simeq 70\mu\text{V/K}$ と同程度になる一方、 $|N|$ の方は、相殺・抑制の 2 効果が重畳する結果、大きな $|N_0| \simeq 70\mu\text{V/K}$ よりもかなり小さくなる。それでも、大きな N_0 が重要な寄与を与えて $|N| > 10\mu\text{V/K}$ になっているので、表 1.1(c) の状況の一例と言える。

ただし、対角伝導度が小さな領域のため、大きな S に対応する出力因子でも相対的に小さい。

band center

いま見た band edge の状況とは全く異なり、領域中央 μ_0 付近で $S_0 \sim 0$ 、対して N_0 は極大かつ $r_H = 0$ となっ

4 先に 4.3.1 の最後で述べた σ_{xy} と併せて、純粋 Seebeck 係数 S_0 の負・正符号も電子・正孔的キャリアを区別するものとしてよく使われる。この区別は、有効質量 (m^) 近似の描像で言えば $m^* < 0$ (上に凸) ・ $m^* > 0$ (下に凸) に対応する。今の場合、図 4.2(a) から視覚的に明らかのように、どちらの性格を帯びているかはサブバンドによってまちまちである。

*5 図 4.3 について指摘した特異バンド間の最小ギャップ $< 10^{-1}\text{meV}$ は、本計算で τ の値によって仮定している乱れの程度を考えると、完全に埋もれていると考えるべき、つまり、特異バンド全体で 1 本のバンドとみるべきである。

*6 これらの名称の意味については 1.1.3 末部を参照。

*7 あまりに edge に近いと金属的伝導が失われるであろうから、適度に離れる。

*8 これをクリアに読み取るには図 4.4(b) の目盛スケールでは大き過ぎるが、 S , N , S_0 , N_0 を式 (1.1) に入れて逆算すると裏付けられる。

ている*9。結果として、ほぼ消失した $S \simeq 0$ と、対照的に大きな $N \simeq N_0 \approx 200\mu\text{V/K}$ が出ている。ただし、 μ_0 からのズレに対して r_H の傾きが (目分量で線形近似して) $\delta r_H / \delta \mu \approx 1/30\text{meV}$ と大きいので、 μ_0 から数十 meV だけ上下すると $|r_H| \approx 1$ となる。実際、たとえば $\mu \simeq \mu_0 \pm 50\text{meV}$ では $r_H \simeq 2$ となって抑制効果が強く (1/5 倍) 効いてしまう。しかし、その μ 領域においても

- 純粋 Nernst 係数がピークからあまり下がっておらず $N_0 > 150\mu\text{V/K}$ と大きい、
- 純粋 Seebeck 係数も $S_0 \gtrsim 0.5N_0$ と大きい、
- 諸量が表 4.2 の様な符号関係にある、

という三拍子が揃っているおかげで、抑制効果だけを考えると $N \sim 30\mu\text{V/K}$ と大きく、しかも増強効果が重畳して実際の N はその約 2 倍になっている。

表 4.2 band center 付近での各量の符号関係、および熱電係数と純粋係数の比較 (赤字は増強効果を含むもの)。

	S_0	N_0	r_H	$ S $	$ N $
$\mu < \mu_0$	-	+	+	$< S_0 $	$< N_0 $
$\mu > \mu_0$	+	-	-	$< S_0 $	$< N_0 $

また、同 μ 領域の S については相殺・抑制効果が重畳するが、 S_0 に対してそれと逆符号の $r_H N_0$ 項が優勢なために相殺効果が“行き過ぎ”、 S_0 とは逆符号のピークをつくっている。なお、その位置は N_0 が極大となる μ_0 と、 $|S_0|$ が極大となる $\mu \simeq \mu_0 \pm 70\text{meV}$ との、ちょうど中間あたりである。整理すると次のように言える：

band center には AHE の消失するエネルギー μ_0 が存在し、その直上では r_H の急激な変化を直に反映した巨大な $N_0 \lesssim 200\mu\text{V/K}$ がほぼそのまま Nernst 係数 N として現れる。また、 μ_0 の上下では N に対する増強効果ははたらくため、大きな N が広い範囲 (半値幅 $\pm 50\text{meV}$ 程度) で保たれる。以上は band edge と全く異なる振る舞いだが、やはり表 1.1(c) の一例といえる。

また、同じ領域の一部では、キャリアの電荷符号を反映した S_0 とは逆符号の大きな Seebeck 係数 $|S| > 50\mu\text{V/K}$ が現れる。これは、大きな r_H だけでなく巨大な N_0 あればこそ現れる顕著な振る舞いである。

同領域では、これらの大きな N, S に加えて大きな対角伝導度も存在するおかげで、出力因子は (特に N の方について) 著しく大きい。

ここまで、band edge と band center の 2 領域について見てきた。どちらの場合にも大きな $N > 10\mu\text{V/K}$ が予測されたのではあるが、band center の方が N 自体 1 桁程度大きく $10^2\mu\text{V/K}$ のオーダーである上に、出力因子 ZT_N はさらに何桁も大きい。ただし、ここで対象としているモデルが現実の物質の複雑さを可能な限り削ぎ落としたものであることを忘れてはならない。既知の値を 2 桁も上回る N を現実に達成するのは難題であるという前提で話を進めるべきであろう。その意味でも、band center で予測された巨大な N の出現する状況を更に突き詰める意義は大きいと言える。それは、諸要因による N_0 の抑制をなるべく大きく見込んでおくことでもあるからである (たとえば、先に見出した $N \sim 200\mu\text{V/K}$ は、ひとまずの目標といえる $10\mu\text{V/K}$ に対して 20 倍の余裕を意味する)。

そこで以下では、band center の状況について理解を深めることにする。

*9 この N_0 と r_H の振る舞いは、先の箇条書き (i) で指摘した偶奇性関係の直接的恩恵である。

4.3.3 バンドのトポロジー:バンド毎の Chern 数の分布

band center における物理の鍵を握っているのは、明らかに、先に指摘した σ_{xy} の特徴的振る舞い (4.3.1 の最後の箇条書き 2 点目) であるから、これを解釈・理解したい。まず、図 4.2(a),(c) の見た目と、 σ_{xy} の定義式 (1.14) 第 2 段を踏まえれば、 σ_{xy} をバンド分解した量、即ちバンド毎の Chern 数が“きれいな (=単純な規則に従った)”分布をしていることは、ほぼ明らかである。特異バンド領域以外のバンド幅が狭いところでは、Chern 数の値 “-1” が連続しているのではないかと推測はできる。そこで実際に計算された Chern 数、ただし着目バンド以下のバンドに亘る和 “総 Chern 数” を図 4.6 ($\beta = 1.0$) に示す。隣接バンドでの総 Chern 数の差ととるとバンド毎の Chern 数がわかるが、それは特異バンド領域外については予想通り “-1” が連なり、特異バンド領域の 3 本だけが $|C_n| > 1$ をもっていることがわかる。つまり、

一定 Chern 数列をもつ正則バンド領域が、巨大な Chern 数をもつ特異バンド領域 (Van Hove 特異点近傍) で隔てられている。・・・(*)

これはまさしく、前に 1.5.2 の末部において枠で囲っておいた事柄 (☆), (☆☆) の一例となっている。ここでの状況は、一定の磁束 Φ に対してエネルギー E 軸上を特異バンド領域 $E \simeq \mu_0$ に近づいていくとき、総 Chern 数 $\propto n$ が増大列をなしているうえ、(有効磁場が入る前の) FM 状態から存在する発散的状态密度 [図 4.5] から明らかに μ_0 は Van Hove 特異点だからである。1.5.2 の考察は一様磁場に限らず周期成分を含んだ磁場でも成り立つことなので、後者に該当す

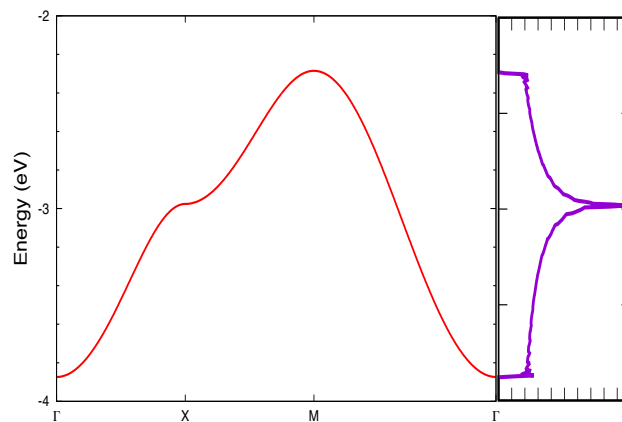


図 4.5 $B_{\text{spin}} = 0$ に対応する強磁性 (FM) 状態におけるバンド分散 (左) と状態密度 (右).

る SkX で確認できることは尤もである。しかし興味深いのは、“ n が (E, Φ) プロット中のある一点に向かって増大 (減少) 列をなすならば”の前提部分が、一様磁場の場合に期待されるのと同じように^{*10}生じていることである。本研究では一様磁場に均した計算は行っていないが、Naumis が同じ正方格子を考察して同様の列を確認している。また、三角格子については、(i) 本論文と類似の SkX 構造での $B_{\text{spin}}(\mathbf{r})$ による QHE と (ii) $B_{\text{spin}}(\mathbf{r})$ を一様化した B_0 による QHE、それぞれの Chern 数分布が比較され、同様の概形が示されている [57]。なお、(*) の特徴は、ある条件の範囲内では格子の違いによらないと期待できる^{*11}ので、以後は原子構造を固定して、磁場変形の影響だけに焦点を当てるこ

^{*10} 本小節で“同じように”, “同様”などと言った場合に意味するのは、正則⇒特異⇒正則、とバンド領域をスキャンしたときに、単調増加⇒急落⇒単調増加、と推移する、程度の共通性である。

^{*11} 1.5.2 の囲み文 (☆) の後、2 番目の脚注を参照。

とにする。いまほど述べた諸研究と本研究の知見を踏まえると、次のことが言える^{*12}：

SkX のバンドトポロジーに関する経験則

SkX が作る周期磁場 $\mathbf{B}_{\text{spin}}(\mathbf{r})$ を、単位胞あたりの磁束を保ちながら一様磁場に連続的に変形していくとき、Chern 数分布の特徴(*)は保持される。

次に、ここまで見てきた SkX の $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ とは異なる形の非一様磁場ではどうか、という疑問が生じる。そこで、式 (3.1) の 2 パラメータ (α, β) を、ここまで注目していた (1.0, 1.0) から変化させて調べた。

まずは、SkX 構造 ($\alpha = 1$) を保ちつつ、それを単位胞の中で縮めて行く ($\beta: 1 \rightarrow 0$) 変形に対する応答をみる。この変形は単位胞を貫く磁束 $\Phi = \phi_0$ を変えないものであり、このことこそが SkX 構造の保持を意味する。結果は図 4.6 の通りである。3 つの β に対応するスピン渦 (いまは SkX) の単位構造、バンド分散、総 Chern 数を示している。Chern

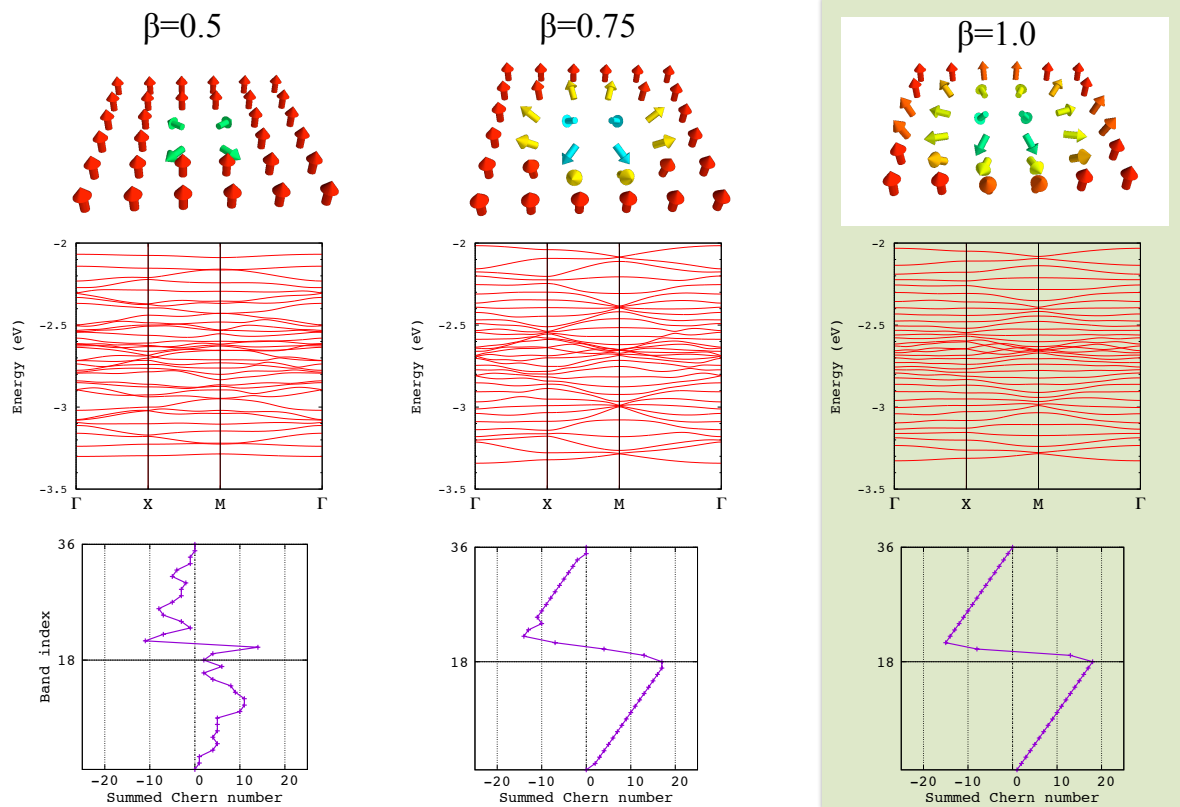


図 4.6 6×6 スピン渦構造 [式 3.1] のうち SkX 構造 ($\alpha = 1$) について、単位胞に対するその“コンパクトさ”(パラメータ β) の変化に対する電子状態・トポロジーの変化。ここまでの議論で熱電物性をみてきたのは、最大のもの $\beta = 1.0$ (緑背景で強調) である。上段が単位胞内の原子位置でのスピンモーメント分布、中段がバンド分散、下段がバンド番号 (低エネルギー側から 1, \dots , 36, 縦軸) に対する総 Chern 数 (横軸) の分布。

数分布は $\beta: 1.0 \rightarrow 0.75$ でほとんど保たれている。 $\beta: 0.75 \rightarrow 0.5$ となると構造の崩れは目立つものの、依然として特異バンド領域で際立った Chern 数変化が残っている。これと対応するように、特異バンド領域にバンドが密集した $\beta = 1.0$ での特徴が、コンパクトな SkX でも保持されていることがわかる。

次に、SkX 構造 ($\alpha = 1.0$) を崩すことに対応する α の変化への応答をみたのが図 4.7 である。 $\alpha = 1.4$ では SkX の

^{*12} これを定量化・精密化した性質が関数解析学によって示される (或いは著者が認識していないだけで既に示されている) のではないかと推測する。

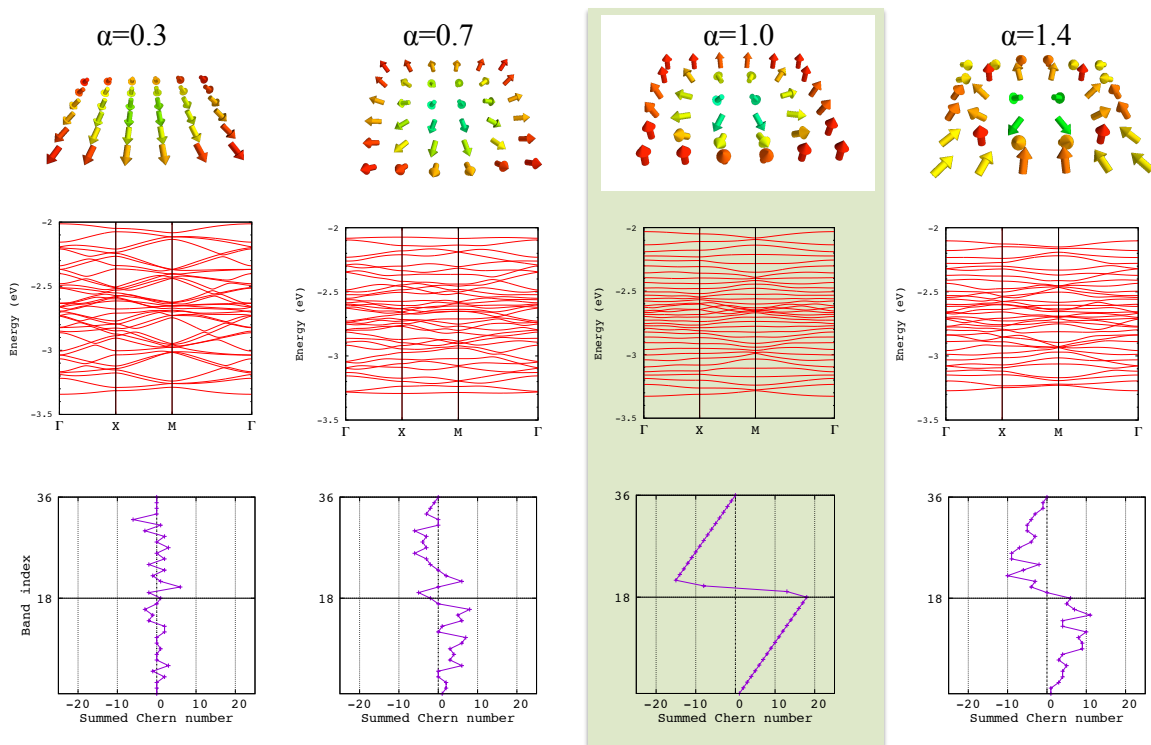


図 4.7 6×6 スピン渦構造の、SkX($\alpha = 1$, 緑背景で強調) からの変形 (パラメータ α の変化) に対する電子状態・トポロジーの変化. 図の見方は図 4.6 と同じ.

特徴の名残が若干見られるようだが、特に小さな $\alpha = 0.3$ ではその特徴もすっかり失われ、エネルギー領域全体にわたって、絶対値の小さな Chern 数が隣接バンドペアで逆符号をもちながら分布する様子が目立っている。これに対応するように、SkX で正則バンド領域で明確に見られていたギャップ (有効磁場由来) が極めて縮小している。この振る舞いは、 $\alpha \rightarrow 0$ が有効磁場の存在しない FM 状態 (collinear 強磁性) に対応する^{*13}ことを考えれば尤もらしい。

以上、2 パラメータを変えた計算の結果から、先ほど囲った経験則を次のように refine することができる：

SkX のバンドトポロジーに関する経験則 (改)

SkX が作る周期磁場 $\mathbf{B}_{\text{spin}}(\mathbf{r})$ を、単位胞あたりの磁束を保ちながら一様磁場に連続的に変形していくとき、Chern 数分布の特徴 (*) は保持される。それは、SkX をつくる Skyrmion の単位構造のコンパクトさには鈍感であるが、ひとたび磁束が異なる構造に移ると失われてしまう。

*13 式 (3.2) 参照。

第 5 章

補足

本研究の対象を現実的物質に拡張する試みとして、スキルミオン様の磁気構造が近年の実験で示唆された物質 EuO[58] を取り上げ、ここで扱ったものと同じスキルミオン構造を EuO 薄膜上に仮定した計算を行った。この系でも大きな ANE の期待される領域が見出されたことから、SkX が示すであろう特異な熱電効果の現実性を期待させる成果と言える (論文未発表)。

第 6 章

まとめと今後

熱電効果、なかんずく、温度勾配に垂直な起電力を外部磁場なしに生じる異常ネルンスト効果 (ANE) を強く発現する材料が見つかり、それをういた熱電変換の普及により、社会の省エネルギー化が促進しうる。本研究は、現状の $|N| \sim 1\mu\text{V}/\text{K}$ を大きく超える異常ネルンスト係数をもった磁性体プロトタイプの理論的提案、およびそのメカニズムの理解を目指したものである。

非共面的な磁気構造は一般に ANE を示すが、その中でも本研究が対象の中心に据えたのは、トポロジカルに安定であるという際立った特徴をもつ磁気構造 “スキルミオン” を単位とする周期系 “スキルミオン結晶 (SkX)” である。実際に調べたのは SkX 状態にある電子系を最も単純化したモデルであり、原子サイトあたり 1 個置かれた s 軌道を飛び移る電子たちがスキルミオンを形成し、それが正方格子をなしたものである。これを第一原理電子状態計算で扱い、その ANE の振る舞いを計算した結果、電子をバンド中央付近のエネルギーまで詰めた状況で著しく大きな ANE が予測された。これは、同エネルギー領域で、Fermi エネルギーの変化に対してホール伝導度が符号反転を伴って急峻に変化することの直接的反映であった。

SkX が示すそのような振る舞いの物理的起源を考察したところ、次のような理解に到達した：まず、電子状態空間のトポロジーという観点で捉えると、見出されたホール伝導度の急峻な変化は、Chern 数の大きな値で特徴付けられる電子バンド (“大きく振じれた” 電子状態の集合) が同エネルギー領域に密集した結果である。さらに、電子状態のそのようなトポロジー構造 (Chern 数分布) の発現には、“磁気単位胞あたりちょうど磁束量子 1 個分の有効磁束を生む” スキルミオン型磁気構造の特徴と “電子状態に Van Hove 特異性を生む” 原子結晶構造の特徴のセットが必要条件としての役割を果たしている。なお、前者の特徴を満たさない磁気構造に変調した場合の Chern 数分布が SkX のその特徴を欠くという計算結果も、この理解と整合している。

結局、本研究が到達した結論は、Fermi エネルギーが Van Hove 特異点の近傍に来る様な電子数の系で安定な SkX 構造が存在すると大きな ANE が現れ得る、ということである。ただし、理想的なモデルの中で得られた $|N| \gg 1\mu\text{V}/\text{K}$ が実際の物質でどの程度見込めるかは未知であり、今後、本研究と同様の第一原理計算を広範な物質に適用する研究が進み、ここで見出されたメカニズムが活きた高性能熱電材料の理論的予測・実験的発見に繋がることを期待したい。

付録 A

Boltzmann 方程式の導出

次の Liouville の定理

粒子のある集団が、(ハミルトニアン力学に従う正準変数のなす) 位相空間で占める体積は時間的に不変である。

から、分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ は次の方程式を満たすことになる。

$$\frac{df(\mathbf{r}(t), \mathbf{k}(t); t)}{dt} = \left. \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}; t)}{\partial t} \right|_{\text{scatt.}} \quad (\text{A.1})$$

ここで右辺は、散乱を受けた粒子が注目する微小領域内に流入してくる寄与を表す。これが Boltzmann 方程式と呼ばれるものである。この式で、局所平衡 (\rightarrow 局所温度 $T(\mathbf{r})$ が定義可能) を仮定し、運動方程式 (1.12) の第 2 段を用いると、平衡状態からの微小なずれ $g(\mathbf{r}, \mathbf{k}; t) \equiv f(\mathbf{r}(t), \mathbf{k}(t); t) - f_0(\mathbf{k})$ は次の方程式を満たすことになる*¹

$$\begin{aligned} \frac{\partial g(\mathbf{r}(t), \mathbf{k}(t); t)}{\partial t} + \left(\frac{\partial f_0(\mathbf{r}(t), \mathbf{k}(t); t)}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) \dot{\mathbf{r}} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \nabla T + \nabla \mu - q\mathbf{E} \right) \\ + \frac{q}{\hbar} (\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}) \cdot \frac{\partial g(\mathbf{r}(t), \mathbf{k}(t); t)}{\partial \mathbf{k}} = \left. \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{k}; t)}{\partial t} \right|_{\text{scatt.}} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

さらに、散乱の機構に立ち入らないで単純化した議論をするために緩和時間近似：

$$\left. \frac{\partial f(\mathbf{r}(t), \mathbf{k}(t); t)}{\partial t} \right|_{\text{scatt.}} \simeq -\frac{g(\mathbf{r}(t), \mathbf{k}(t); t)}{\tau_{\mathbf{k}}} \quad (\text{A.3})$$

を行い、定常状態： $\partial g / \partial t = 0$ とすると、式 (1.13) の非平衡分布関数を得る。

*¹ 駆動力 (外場と温度勾配) に対して線形の近似である。その際、各量が次のような依存性： $\mathbf{v}_0 = \partial_{\mathbf{k}} \varepsilon \propto (\mathbf{E}^0, (\nabla T)^0)$, $\mathbf{v}_a = -q\mathbf{E} \times \boldsymbol{\Omega} \propto (\mathbf{E}^1, (\nabla T)^0)$, $\partial_{\mathbf{r}} f^0 = (\varepsilon - \mu) \partial_{\mathbf{r}} \beta \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \left(-\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \right) = (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \left(\frac{\nabla T}{T} \right)$ をもつこと、および、求める g を $g = a(T)E_i + b(T)(\nabla T)_j$ の形と仮定することから $\partial_{\mathbf{r}} g$ が高次項として落ちることに注意する。

付録 B

磁気構造と強く結合した伝導電子: ゲージ場による記述

B.1 格子模型の場合

単位ベクトル \mathbf{m} が極座標 $(\theta(\mathbf{r}), \phi(\mathbf{r}))$ で表現される磁気構造に強く Hund 結合した伝導電子を考える。その強結合極限でのスピノールの組 ($|s = +1/2\rangle, |s = -1/2\rangle$) (local 基底) はハミルトニアン (1.21) の第二項だけの固有状態であり、大域的な座標系での σ_z 固有スピノールの組 (global 基底) による表示は、SU(2) 行列

$$U(\theta, \phi) = e^{-i(\theta/2)\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}} = \begin{pmatrix} \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

で与えられる。ここで回転軸を表す単位ベクトル $\mathbf{n}(\mathbf{r}) \propto \mathbf{m}(\mathbf{r}) \times \mathbf{e}_z$ を導入した。global 基底でハミルトニアンが式 (1.21) のように書かれているとき、local 基底での表示は、

$$[\mathcal{H}_{ss'}]^{ij} = U^\dagger(\mathbf{r}_i)(t^{ij}\sigma_0)U(\mathbf{r}_j) + sJ\delta_{ss'}\sigma_0 \equiv \begin{pmatrix} \tilde{t}_{\uparrow\uparrow}^{ij} + J/2 & \tilde{t}_{\uparrow\downarrow}^{ij} \\ \tilde{t}_{\downarrow\uparrow}^{ij} & \tilde{t}_{\downarrow\downarrow}^{ij} - J/2 \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

となる。この第1項に、 $U^\dagger(\mathbf{r}_i)(t^{ij}\sigma_0)U(\mathbf{r}_j) \simeq t_{ij}[\sigma_0 + A_{\text{SU}(2)}(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)]$ という形で、SU(2) ゲージ接続 $A_{\text{SU}(2)}(\mathbf{r}) \equiv U^\dagger(\mathbf{r})\partial_{\mathbf{r}}U(\mathbf{r})$ が現れたことになる。強結合の状況では $\tilde{t}_{ss'}^{ij} \ll |J|$ であるから、この \mathcal{H} の固有状態は local 基底にほぼ等しく、エネルギー固有値は極めて大きく分離している。したがって、電子が低エネルギー状態 $|\downarrow\rangle$ だけを占有している場合には*1、小さいパラメータ t/J に対する最低次近似の有効ハミルトニアンとして、

$$\mathcal{H}_{\downarrow\downarrow}^{ij} = \tilde{t}_{\downarrow\downarrow}^{ij} = t^{ij} \left(\cos \frac{\theta_i}{2} \cos \frac{\theta_j}{2} + \sin \frac{\theta_i}{2} \sin \frac{\theta_j}{2} e^{-i(\phi_i - \phi_j)} \right) \quad (\text{B.3})$$

を考えればよい。最右辺を式変形することで、式 (1.22,1.23) のように $e^{ia_{ij}} \simeq e^{i\mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)}$ という形で、U(1) ゲージ接続 $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ が得られる。ある特定のゲージに対する表式としては、

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sin^2 \frac{\theta}{2} \partial_{\mathbf{r}} \phi(\mathbf{r}) \quad (\text{B.4})$$

$$= \frac{1 - \cos \theta}{2r} \mathbf{e}_\varphi \quad (\text{B.5})$$

$$= -\frac{\cos \theta}{2r} \mathbf{e}_\varphi + \nabla \left(\frac{\phi}{2} \right) \quad (\text{B.6})$$

*1 上の状態とのギャップはどうしても良くなるから、 ij に依らない一様エネルギーだけずらす。

が見つかる*²

接続 (B.6 が誘導する磁場 $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ は、

$$\mathbf{B} = \nabla \times \left(\sin^2 \frac{\theta}{2} \nabla \phi \right) \quad (\text{B.7})$$

$$= \nabla \left(\sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \times \nabla \phi \quad (\text{B.8})$$

$$= \frac{1}{2} \sin \theta \nabla \theta \times \nabla \phi \quad (\text{B.9})$$

と求められ、その単位 Skyrmion 当たりフラックス Φ は $\theta(\mathbf{r})$ の関数形によらない非ゼロ値に量子化されている。2次元トーラス上の周期的な場であるにも関わらず $\Phi \neq 0$ が得られるのは、原点 $r = 0$ での特異性による。実際、図のように原点を除いたドーナツ型閉曲面を考え、内周・外周を繋ぐ切り込みを入れて各経路上を印の向きに周回積分をすることで、

$$\Phi = \lim_{R_{\text{in}} \rightarrow 0, R_{\text{out}} \rightarrow \lambda} \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} \quad (\text{B.10})$$

$$= \lim_{\dots} \left[\oint_{C_{\text{out}}} (\dots) - \oint_{C_{\text{in}}} (\dots) \right] \quad (\text{B.11})$$

$$= -\pi (\cos \theta|_{R=\lambda} - \cos \theta|_{R=0}) \quad (\text{B.12})$$

$$= -2\pi \quad (\text{B.13})$$

となり、Stokes の定理との整合性も確かめられる。

*² \mathbf{r}_i から \mathbf{r}_j に至る各連続的経路に対して、Peierls 位相は $\int_{\mathbf{r}_i}^{\mathbf{r}_j} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}$ と表せるものである。ゆえに、格子模型での (1.23) に対応するベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ とすると、 $\lim_{\Delta \equiv \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i \rightarrow 0} a_{ij} = \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \Delta$ が成り立っているはずである。そこで、式 (1.23) を Δ の 1 次まで Taylor 展開すると (B.6) が見つかる。その際、 $\sin(\phi_j - \phi_i) \simeq \partial_{\mathbf{r}} \phi \cdot \Delta$ 、および $\cos(\phi_j - \phi_i) \simeq 1 - (1/2)(\partial_{\mathbf{r}} \phi \cdot \Delta)^2$ を代入して、 $\tan^{-1}(x) = x + \mathcal{O}(x^3)$ を使う。また、2 行目以降は本論文で注目する Skyrmion 構造について成り立つ $\phi = \phi(\varphi)$ を仮定した。

付録 C

Hall 伝導度の理論の比較 -特に強磁場 $\omega_c\tau \gg 1$ の場合-

B_0 の下にある 2 次元電子系の Hall 伝導度は、考える枠組みごとに、

Drude の古典論 *1

散乱による“摩擦”を取り入れた Newton の運動方程式 $\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \sim \frac{m^*\mathbf{v}}{\tau}$ の定常解から、

$$\begin{cases} \sigma_{xx} = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c\tau)^2}, \quad \sigma_0 \equiv \frac{q^2\tau n}{m^*} \\ \sigma_{xy} = -\frac{qn}{B} + \frac{\sigma_{xx}}{\omega_c\tau} \end{cases} \quad (\text{C.1})$$

ここで、 $\sigma_0 \equiv \sigma_{xx} = \frac{q^2\tau n}{m^*}$ である。したがって、特に強磁場では

$$\sigma_{xy} \simeq -\frac{qn}{B}, \quad \omega_c\tau \gg 1 \quad (\text{C.2})$$

となる。

バンド構造を取り入れた半古典論 [60, 61, 62]

電子の半古典的軌道を波数空間に射影したものが閉じた Fermi“面”(2次元なので実際は“線”)であるとすると

$$\sigma_{xy} = -\frac{e^2}{h} C_{sc}, \quad C_{sc} \equiv \frac{\sum_i S_i(\varepsilon_F)}{\Phi S_{BZ}}, \quad \omega_c\tau \gg 1 \quad (\text{C.3})$$

が導かれる [61]。ここで、 Φ は単位胞を貫く磁束 (ϕ_0 単位), S_{BZ} は (無磁場での) BZ の面積, $S_i(\varepsilon_F)$ は (無磁場での) i 番目の Fermi 面 (エネルギー ε_F) の面積である。その軌道に対する Bohr-Sommerfeld の量子化条件から、 ε_F を変えたときに式 (C.3) の σ_{xy} が整数ステップでジャンプすることが示される [60]*2

Berry 曲率を考慮した半古典論 *3

これは、式 (1.18) そのもので、改めて書くと

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{h} C, \quad C \equiv \sum_i C_i, \quad C_i \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{\text{MBZ}} d^2\Omega_{\mathbf{n}\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_z \in \mathbb{Z}, \quad \omega_c\tau \gg 1$$

である。ただし、MBZ は整数個の磁束量子がらぬく単位胞に対応する“磁気 Brillouin zone”であり、付録 D.1 で定義されているものである。

*1 例えば Ando の解説 ([59]) 参照。

*2 Onsager[60] がこの量子化で説明したのは de Haas-van Alphen 効果であったが、それはまた、数年後に I. Lifshitz らが主張した式 (C.3) と組み合わせ、更に 20 年以上後に発見される QHE の部分的説明を与えることになるのである。

*3 1.5.1 冒頭付近の注釈の意味で量子論。

付録 D

磁気並進対称性と Chern 数分布

D.1 磁気 Bloch 状態

面直 (z) 方向に外部磁場がかかった 2 次元結晶 (周期ポテンシャル $V(\mathbf{r})$) 中の電子状態の一般的な特徴付けを、総説 [63], および他の諸文献 [64, 65] に従ってまとめる。以下の議論により、このときの電子状態が QHE を発現する機構が理解されるとともに、各状態が σ_{xy} にどれだけ寄与するかを知る上で重要な関係式 (D.15) を得る。

磁場として、系に正味の磁束 Φ を与える一様成分 B_0 に加え 結晶の並進周期と整合した周期成分 $B_{\text{per.}}$ が入ったものを想定し、それぞれの成分を生むベクトルポテンシャルを $\mathbf{A}_0(\mathbf{r})$, および $\mathbf{A}_{\text{per.}}(\mathbf{r})$ と書くと、考えるべき一電子 Schrödinger 方程式は、

$$\left\{ \frac{1}{2m} [\mathbf{p} + e(\mathbf{A}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{A}_{\text{per.}}(\mathbf{r}))^2 + V(\mathbf{r})] \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{D.1})$$

である。

元の結晶の基本並進群を $\mathcal{T}_V = \{\mathbf{a}_i, i = 1, 2\}$ 、 $B_{\text{per.}}$ による並進群を $\mathcal{T}_{\text{per.}} = \{\tilde{\mathbf{a}}_i \equiv q_i \mathbf{a}_i, (i = 1, 2)\}$ (q_i は整数) とすると、一様成分 B_0 がなければ、 $\mathcal{T}_{\text{per.}}$ は Schrödinger 方程式 (D.1) を不変に保つ。しかし、 B_0 がある場合でも、拡張された意味での並進対称性を以下のようにして見出すことができる [66]: 方程式 (D.1) を $\mathcal{T}_{\text{per.}}$ のひとつの元で並進させたものは

$$\left\{ \frac{1}{2m} [\mathbf{p} + e(\mathbf{A}_0(\mathbf{r} + q_i \mathbf{a}_i) + \mathbf{A}_{\text{per.}}(\mathbf{r}))^2 + V(\mathbf{r})] \right\} \psi(\mathbf{r} + q_i \mathbf{a}_i) = E\psi(\mathbf{r} + q_i \mathbf{a}_i) \quad (\text{D.2})$$

となる。ここで、 $\mathbf{A}_0(\mathbf{r})$ は座標の一次式であることから、 $\Delta \equiv \mathbf{A}(\mathbf{r} + q_i \mathbf{a}_i) - \mathbf{A}(\mathbf{r})$ は位置に依らないという事実が重要である。このことにより、(D.2) 中のハミルトニアンは、並進前のそれに対して関数 $f \equiv \Delta \cdot \mathbf{r}$ によるゲージ変換 $\mathbf{A}_0(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{A}'_0(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{A}(\mathbf{r} + q_i \mathbf{a}_i) = \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \nabla f(\mathbf{r})$ を施したものになっていることがわかる。したがって、ゲージ不変性から、位相を適当に変えて得られる波動関数

$$T_{\tilde{\mathbf{a}}_i} \psi(\mathbf{r}) \equiv e^{i(e/h)\Delta \cdot \mathbf{r}} \psi(\mathbf{r} + \tilde{\mathbf{a}}_i) \quad (\text{D.3})$$

は、 $\psi(\mathbf{r})$ と同じく、 ∇f が付加する前の (D.1) と同じ方程式を満たす。即ち、式 (D.3) で定義される磁気並進操作 \mathcal{T}_M はハミルトニアンと可換である。

ただし、2 方向の磁気並進を相次いで行うと、磁気単位胞を貫く磁束 $\Phi = \phi_0 \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}$ ($\phi_0 \equiv h/e$ は磁束量子) が現れて、

$$T_{\tilde{\mathbf{a}}_2} T_{\tilde{\mathbf{a}}_1} = T_{\tilde{\mathbf{a}}_2} T_{\tilde{\mathbf{a}}_1} e^{2\pi i \Phi} \quad (\text{D.4})$$

となる。即ち、 $\Phi = m\phi_0$ ($m \in \mathbb{Z}$) でない限り、2 方向の並進は非可換となる。

ここで、 $\Phi = (p/q)\phi_0$ (p, q は互いに素な整数) の場合を考えると、 $T_{\tilde{\mathbf{a}}_2}$ と $T_{q\tilde{\mathbf{a}}_1}$ は $\Phi = p\phi_0$ の単位胞を定めるから、可換である。このような単位胞は magnetic unit cell, その逆格子単位胞は magnetic Brillouin zone (MBZ) と呼ばれ

る。いま見た可換性により、MBZ 内では、磁束のない系と類似した波数、ただし磁場効果を吸収したゲージ共変な波数 \mathbf{k} で分類されたエネルギー固有状態 (magnetic Bloch states; MBS) $\{\psi_{n\mathbf{k}}\}$ を定めることができる [67] :

$$\mathcal{H}\psi_{n\mathbf{k}} = E_{n\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}} \quad (\text{D.5})$$

$$\mathcal{T}_{q_j \tilde{\mathbf{a}}_j} \psi_{n\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot q_j \tilde{\mathbf{a}}_j} \psi_{n\mathbf{k}}. \quad (\text{D.6})$$

このとき、 $(q-1)$ 個の状態

$$\mathcal{T}_{j \tilde{\mathbf{a}}_1} \psi_{n; k_1, k_2} = e^{i\theta(k_1)} \psi_{n; k_1, k_2 + \frac{2\pi}{a_2} j \left(\frac{p}{q}\right)} \quad (j = 1, 2, \dots, q-1) \quad (\text{D.7})$$

は、 $\mathcal{T}_{\tilde{\mathbf{a}}_2}$ の異なる固有値に属しながら $\psi_{n; k_1, k_2}$ と同じエネルギーをもつことがわかる ($\theta(k_1)$ は後で問題にする位相自由度)。すなわち、各エネルギーレベルは q -重に縮退している*1。

D.2 R 磁場 →K 磁場の対応

D.1 の式 D.6 の結果、MBS の周期部分 $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$ は、 \mathbf{k} をパラメータとするハミルトニアン

$$\mathcal{H}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}[\mathbf{p} + \mathbf{k} + \mathbf{A}(\mathbf{r})]^2 + V(\mathbf{r}) \quad (\text{D.8})$$

の固有状態であることが示される。したがって、K 磁場は、これを久保公式に代入すれば求められる*2。

D.3 Chern 数の分布が満たす規則

理想的には、与えられた任意の $\{V(\mathbf{r}), \phi\}$ について、そのとき生じる各 MBS が Hall 伝導度にどのような寄与を与えるかを知りたい。その為の一般的アプローチは、固有値問題 (D.1) を数値的に解き、線形応答理論を適用することである。実際に例えば Thouless らは 2 つの極限 $\hbar\omega_c \gg / \ll |V|$ について摂動的に計算している [69]。しかし、彼らがその範囲で見出した Diophantine 方程式 (D.15) は、後に Dana らによって、任意強度の磁場について成立する一般的な法則であることが磁気並進対称性の議論から示された [37]。この Diophantine 方程式は、磁場中電子状態について $V(r)$ の詳細を超えて成り立つ普遍的な性質を教えるものであり、後でスキルミオンにおける特異な電子状態を解釈する際の基礎をなす。その重要性ゆえ、その導出をここで追っておく。

ここでは、MBS 波動関数の位相のとり方として “平行輸送条件”:

$$\begin{aligned} \langle u_{k_1 0} | \partial_{k_1} | u_{k_1 0} \rangle &= 0 \\ \langle u_{k_1 k_2} | \partial_{k_2} | u_{k_1 k_2} \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (\text{D.9})$$

を選ぶ。これと、MBZ の周期性から、

$$\begin{cases} u_{k_1 + b_1/q, k_2} = u_{k_1, k_2}, \\ u_{k_1, k_2 + b_2} = e^{i\delta(k_1)} u_{k_1, k_2} \end{cases} \quad (\text{D.10})$$

となる。 \mathbf{b}_2 方向の周期並進では、一般に $e^{i\delta(k_1)} \neq 1$ が許される。式 (D.9) 上段から $\delta(k_1 + b_1/q) = \delta(k_1) + 2\pi m$ ($m \in \mathbb{Z}$) が要請され、さらに同式下段を考慮すると、 $m = \sigma_{xy}$ と同定される*3 ここで $2\pi = a_1 b_1 = a_1 \cdot k_1 q$ であることを用いると、 k_1 について振じれる位相部分を k_1 の関数として

$$\delta(k_1) = \delta(\tilde{k}_1) + \sigma_H k_1 q a_1 \quad (\text{D.11})$$

*1 $V(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ の極限に対応する議論 [付録 E] で示している縮退度は「試料全体を貫く磁束量子の数 N 」であり磁気単位胞あたり縮退度=1 のひとつの状態を寄与していることがわかる。したがって、ここで得られた縮退度 q は、各磁気単位胞が q 個の非磁気単位胞 (それぞれ 1 つの状態を寄与) から構成されていることと整合する。

*2 Thouless([68]) や Ando([59]) の解説を参照。

*3 条件式 (D.9) から、ベクトルポテンシャル $\mathcal{A} = i(u|\partial_\mu u)$ が非ゼロなのは長方形 MBZ 境界 BZB の上辺 ($(0, b_2) \rightarrow (b_1/q, b_2)$) のみであって $m = (1/2\pi) \oint_{BZB} \mathcal{A} \cdot d\mathbf{r}$ が結論される。この右辺は式 (1.18) によって、その MBS の Chern 数である。

と書くことができる。

一方、式 (D.7) に式 (D.9) 上段の条件を課すと、 $\theta(k_1)$ もこれと類似の形で

$$\theta(k_1) = \theta(\tilde{k}_1) + mk_1qa_1 \quad (m \in \mathbb{Z}) \quad (\text{D.12})$$

と書ける。これら 2つの式において、 $\tilde{\delta}$, $\tilde{\theta}$ はともに、 k_1 について周期 b_1/q の関数である。周期的な位相は無いものと同じであるから落として、

$$\mathcal{T}_{q\tilde{\alpha}_1} u_{k_1, k_2} = e^{iqmk_1qa_1} u_{k_1, k_2 + 2\pi p/a_2} \quad (\text{D.13})$$

$$= e^{iqmk_1qa_1} e^{ip\sigma_H k_1 qa_1} u_{k_1, k_2} \quad (\text{D.14})$$

この状態と、式 (D.6) で表現される $\mathcal{T}_{q\tilde{\alpha}_1} u_{k_1, k_2}$ とは同一であるから、Diophantine 方程式

$$p\sigma_{H,n} + qm = 1 \quad (\sigma_{H,n}, m \in \mathbb{Z}) \quad (\text{D.15})$$

が要請される。ただし、これは孤立した各バンド n についての関係式であって $\sigma_{H,n}$ は直接測定できない。そこで、ちょうど r 本のバンドが占有された状況を考えて $n = 1, 2, \dots, r$ について辺々を和をとれば、測定可能な量たちの間の関係式 (1.24) が得られる。

なお、以上の議論は有理数の Φ を前提にしていたが、実は無理数の Φ についても成立することが知られている*4。

*4 Dana ら [37] は次のように論じている： Φ が微小に揺らいでもスペクトルのギャップ構造は保たれる [70] ことと電子数が保たれることを合わせ考えると、Fermi エネルギー E_F は同一ギャップ中にとどまるとしてよい。一方で、 E_F が同一ギャップにとどまるならば ρ, σ_H, τ は Ψ の連続関数となる [71]。ゆえに無理数の $\Phi = \Phi_{irr}$ についても (1.24) が成立して、 $\{\rho\} = \{\Phi\sigma_H\}$ を満たすような整数 σ_H が存在すれば唯一つに決まり、 Φ_{irr} に近接する有理数の Φ についても同解が唯一である。

付録 E

Landau 量子化: 強磁場中の 2 次元電子の状態

磁場が一樣 ($\mathbf{A}_{\text{per.}}(\mathbf{r}) = 0$) で強い ($\hbar\omega_c \gg V_L$) 極限では、1.5.2 の Schrödinger 方程式 (D.1) の厳密解が次のようにして求められる: ハミルトニアンは

$$H = \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r})^2}{2m} \quad (\text{E.1})$$

ここで、 $\mathbf{P}_i \equiv -i\hbar\partial_i - eA_i(\mathbf{r})$ である。中心座標 $X_i \equiv x + \epsilon_{ij}P_j/(eB)$ を導入すると、以下の交換関係

$$[X_i, X_j] = -i\epsilon_{ij}\ell_B^2, \quad [P_i, P_j] = i\epsilon_{ij}\frac{\hbar^2}{\ell_B^2}, \quad [X_i, P_j] = 0 \quad (\text{E.2})$$

を満たすため、 X_i と P_i は独立な変数である。これらについて Heisenberg の運動方程式をたてると

$$\dot{X}_i = 0, \quad \dot{P}_i = \epsilon_{ij}\omega_c P_j \quad (\text{E.3})$$

が導かれるので、電子は点 (X_1, X_2) を中心とするサイクロトロン運動をする、という古典的な描像が得られる。

交換関係 (E.2) が示唆するように、 X_i と P_i それぞれについて適当な線形結合をとると、はしご演算子 a_X, a_X^\dagger と a_P, a_P^\dagger が得られて、ハミルトニアン (E.1) は、

$$H = \hbar\omega_c \left(a_P^\dagger a_P + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{E.4})$$

となる。したがって、系の固有エネルギーは、 $N \equiv a_P^\dagger a_P$ の固有値でラベリングされた $E_N = (N + \frac{1}{2})\hbar\omega_c$ となり、各 N に対応する固有状態は、量子数 $n \equiv a_X^\dagger a_X$ が取りうる値の数だけ縮退している。その縮退度 N_Φ は、2 次元系の面積を S とすると、 $N_\Phi = \frac{1}{2\pi}(S/\ell_B^2)$ となる*1。

また、この系の基底状態 (最低 Landau 準位) は、Landau ゲージ $\mathbf{A} = (By, 0)$ を選ぶと

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2}\ell}} e^{ikx} e^{-\frac{(y+k\ell_B^2)^2}{2\ell_B^2}} \quad (\text{E.5})$$

と求められる。この表示では、電子は x 方向には平面波として広がっている一方、 y 方向には幅 $\sim (2\pi/L_x)\ell_B^2$ で局在していることになる。

*1 磁場をかける前後で電子数が変わらないことから導かれる。

付録 F

電流表式 (1.11) の導出

以下の内容は Xiao ら [13] に依拠する。電子波の広がりについて双極子近似の範囲で、空間局所的な電流の表式は

$$\mathbf{j}_{\text{loc.}} = q \sum_{\mathbf{nk}} \dot{\mathbf{r}}_{\mathbf{nk}} g_{\mathbf{nk}} + \nabla_{\mathbf{r}} \times \sum_{\mathbf{nk}} f_{\mathbf{nk}} \mathbf{m}_{\mathbf{nk}} \quad (\text{F.1})$$

と導かれる。

電子を点電荷とみる古典描像では第 1 項のみとなるが、電子波の有限の広がりを考慮すると第 2 項の流れが現れる。この流れは、波束の自転が生じる磁気モーメントに対応するのだが、その中に含まれる、平衡状態でのマクロな磁化密度 $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ に対応する電流は輸送係数に効かないと指摘された [72]。すなわち、輸送を担う正味の電流は

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_{\text{loc.}} - \nabla \times \mathbf{M}(\mathbf{r}) \quad (\text{F.2})$$

となる。

有限温度の平衡状態における磁化は、グランドカノニカルポテンシャル

$$F = -\frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}} \log(1 + e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{M}} - \mu)}) = -\frac{1}{\beta} \int d\mathbf{k} (1 + e^{\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k})} \log(1 + e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{M}} - \mu)})) \quad (\text{F.3})$$

の微係数として次のように求まる。

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = - \left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{B}} \right)_{\mu, T} = \int d\mathbf{k} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \mathbf{m}(\mathbf{k}) + \frac{1}{\beta(\mathbf{r})} \int [d\mathbf{k}] \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}) \log(1 + e^{-\frac{\epsilon - \mu}{k_{\text{B}} T(\mathbf{r})}}) \quad (\text{F.4})$$

これを式 (F.2) に入れると本論 (1.11) を得る。

式 (F.3) の変形では、 \mathbf{k} を連続変数とみなして次の事実を用いた。

(\mathbf{r}, \mathbf{k}) が互いに共役な変数の組でないことに起因して、 $2d$ -次元位相空間での状態密度 \mathcal{D} は波数 \mathbf{k} に依存する形；
 $\mathcal{D} = \mathcal{D}(\mathbf{k}) = (2\pi)^{-d} (1 + \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}))$ に修正される [63]。

付録 G

ANE 伝導度 α_{ij}^{Ω} の表式の単純化：
3次元波数積分から1次元エネルギー積分へ

$$\left(-\frac{1}{qk_B}\right) \alpha_{ij}^{\Omega} = \frac{1}{V} \sum_{n\mathbf{k}} \Omega_{ij}^{n\mathbf{k}} [\xi_{\varepsilon_{n\mathbf{k}}} f_{\varepsilon_{n\mathbf{k}}}^0 + \log(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \mu)})] \quad (\text{G.1})$$

$$= \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} (1 - q\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\Omega}^{n\mathbf{k}}) \Omega_{ij}^{n\mathbf{k}} [\xi_{\varepsilon_{n\mathbf{k}}} f_{\varepsilon_{n\mathbf{k}}}^0 + \log(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \mu)})] \quad (\text{G.2})$$

$$\simeq \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \Omega_{ij}^{n\mathbf{k}} [\xi_{\varepsilon_{n\mathbf{k}}} f_{\varepsilon_{n\mathbf{k}}}^0 + \log(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \mu)})] \quad (\text{G.3})$$

$$= \sum_n \int d\varepsilon [\xi f^0 + \log(\dots)] \int \frac{dS_{\varepsilon_n}}{(2\pi)^3 |v_{n\mathbf{k}}|} \Omega_{ij}^{n\mathbf{k}} \quad (\text{G.4})$$

$$= \sum_n \int d\varepsilon [\xi f^0 + \log(\dots)] \frac{d}{d\varepsilon} \left(\int^{\varepsilon} d\varepsilon' \int \frac{dS_{\varepsilon'_n}}{(2\pi)^3 |v_{n\mathbf{k}}|} \Omega_{ij}^{n\mathbf{k}} \right) \quad (\text{G.5})$$

$$= \left(-\frac{1}{q^2}\right) \sum_n \int d\varepsilon [\xi f^0 + \log(\dots)] \frac{d\sigma_{ij}^n(\varepsilon)}{d\varepsilon} \quad (\text{G.6})$$

$$= \left(-\frac{1}{q^2}\right) \sum_n \left([\{\xi f^0 + \log(\dots)\} \sigma_{ij}^n]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \sigma_{ij}^n(\varepsilon) [\xi' f^0 + \xi (f^0)' - \frac{\beta}{1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}}] \right) \quad (\text{G.7})$$

$$= \left(-\frac{1}{q^2}\right) \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \sigma_{ij}^n(\varepsilon) \xi(-f^0)' \quad (\text{G.8})$$

付録 H

Mott の式 (4.2) の導出

式 (1.17) は、 $k_B T$ について最低次 (1 次) 項のみを考慮することで、式 (4.2) のように近似できる。これは最も粗い低温近似であるが、 $H(\varepsilon)$ が Fermi エネルギー近くで十分に滑らかな関数であれば正当化されるものである。

$$\begin{aligned}
 H(\varepsilon) &\equiv \left[\sigma_{ij}^{(vv, \Omega)}(\varepsilon) \right]_{T=0, \mu=\varepsilon} \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right) \rightarrow \xi(\varepsilon) \equiv \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \rightarrow \begin{aligned} H(\varepsilon) &= \sigma \xi \\ H'(\varepsilon) &= \sigma' \xi + \sigma \xi' \\ H''(\varepsilon) &= \sigma'' \xi + 2\sigma' \xi' \end{aligned} \\
 \xi_F &\equiv \xi(\varepsilon_F) \propto k_B T \quad \because \mu = \varepsilon_F + \mathcal{O}((k_B T)^2) \\
 &\downarrow \\
 \begin{aligned} (\mu - \varepsilon_F) H'(\varepsilon_F) &= -\xi_F (\sigma' \xi_F + \sigma \xi'_F) (k_B T) & H''(\varepsilon_F) (k_B T)^2 &= \sigma'' \xi_F (k_B T)^2 + 2\sigma' \xi'_F (k_B T)^2 \\ &= -\sigma' \xi_F^2 (k_B T) - \sigma \xi_F & &\propto (k_B T)^3 & &\propto k_B T \\ &= \sigma' \xi_F^2 (k_B T) - H(\varepsilon_F) & & & & \\ &\propto (k_B T)^3 & & & & \end{aligned} \\
 &\downarrow \\
 \int_0^\infty d\varepsilon H(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) &= H(\varepsilon_F) + (\mu - \varepsilon_F) H'(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} H''(\varepsilon_F) (k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4) \\
 &\simeq \frac{k_B \pi^2}{q \cdot 3} (k_B T) \frac{d\sigma(\varepsilon)}{d\varepsilon} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_F}
 \end{aligned}$$

図 H.1 温度エネルギー $k_B T$ の次数に注意し、最低次項 (黄色塗) を拾う。

謝辞

指導教員の石井史之先生(計算物性研究室)には、本研究の遂行中に幾度となく繰り返された熱心な議論を通して、研究の針路と計算結果解釈に当たっての重要な気づきを与えて頂きました。ここに深謝申し上げます。

斎藤峯雄先生(同)、小田竜樹先生(計算ナノ科学研究室)、小幡正雄先生(同)のそれぞれには、セミナー発表・研究室ミーティングの折々に貴重なコメントを頂戴しました。本研究と並行して“磁気中性子回折の第一原理計算”を目指す共同研究を導いて下さった小野田繁樹先生(理研 CEMS/古崎物性理論研究室 専任研究員)には、本研究内容にも継続的な関心を寄せて頂くとともに、本論文執筆に専念するためのご配慮を頂きました。

博士後期課程第2年次には、以上の日常に加え、学外を拠点に研究する機会も頂きました。小矢野幹夫先生(北陸先端大)には、「遷移金属層間化合物 $\text{Fe}_{0.33}\text{TiS}_2$ における異常 Hall 効果」をテーマとして試料合成から Hall 抵抗測定までを経験させて頂く中で、実験研究の考え方の基本から熱心にご指導賜りました。一つ一つの作業に際しては、宮田全展先生(北陸先端大)が付き切りで手解き下さいました。現実の一物質一物性を探るプロセスの奥深さを垣間見る貴重な経験となりました。次いで、永長直人先生(東大 兼 理研)と有田亮太郎先生(同)には、理研での長期インターンシップに受け入れて頂きました。そこでは、先端研究を率いる理論・実験双方の先輩研究者の方々との交流の中で本研究にも有意義な刺激を受けました。特に、滞在期間を通して私の直接的な世話役を引き受けられた星野晋太郎先生(当時 理研, 現 埼玉大)は、スキルミオンの物理について新鮮な学びをもたらして下さいました。加えて、偶然にも当期間中に理研を訪問された I. Mertig 先生(Halle 大)に、Van Hove 特異性と巨大 Chern 数の関係についてじっくりと議論をして頂いたことは、本論文の考察にとって本質的な認識を得る機会となりました。最終年次には、尾崎泰助先生(東大)、中辻知先生(同)そして川村光先生(阪大)が、それぞれのご所属先にて本論文の内容に関するセミナー発表の機会を設けて下さり、幅広い方面からのコメントを頂戴したおかげで、己の研究について認識させられることがありました。以上のすべての先生方に、偏に感謝申し上げます。

また、常日頃の議論や会話を通して本研究の遂行を支えて下さった計算物性研究室の後輩諸氏に感謝の意を表します。特に、本論文中で極めて重要な役割を果たしている Chern 数の計算を担ってくれた澤端日華瑠氏に深く感謝いたします。最後に、研究生活を温かく見守って応援下さった家族のそれぞれにも感謝の意を表します。

参考文献

- [1] K. Behnia and H. Aubin. Nernst effect in metals and superconductors: a review of concepts and experiments. *Reports on Progress in Physics*, 79:046502, 2016.
- [2] K. Behnia, M. Méasson, and Y. Kopelevich. Oscillating Nernst-Ettingshausen effect in bismuth across the quantum limit. *Physical Review Letters*, 98(16):166602, 2007.
- [3] Z. Zhu, H. Yang, B. Fauqué, Y. Kopelevich, and K. Behnia. Nernst effect and dimensionality in the quantum limit. *Nature Physics*, 6(1):nphys1437, 2009.
- [4] T. Harman and J. Honig. Theory of Galvano-Thermomagnetic Energy Conversion Devices. I. Generators. *Journal of Applied Physics*, 33(11):3178–3188, 1962.
- [5] B. Sothmann, R. Sánchez, and A. N. Jordan. Quantum Nernst engines. *Europhysics Letters*, 107(4):47003, 2014.
- [6] G. Benenti, K. Saito, and G. Casati. Thermodynamic Bounds on Efficiency for Systems with Broken Time-Reversal Symmetry. *Physical Review Letters*, 106(23):230602, 2011.
- [7] Y. Sakuraba. Potential of thermoelectric power generation using anomalous Nernst effect in magnetic materials. *Scripta Materialia*, 111:29–32, 2016.
- [8] M. Gaultois, T. Sparks, C. Borg, R. Seshadri, W. Bonificio, and D. Clarke. Data-Driven Review of Thermoelectric Materials: Performance and Resource Considerations. *Chemistry of Materials*, 25:2911–2920, 2013.
- [9] M. Ikhlas, T. Tomita, T. Koretsune, M. Suzuki, N. Daisuke, R. Arita, Y. Otani, and S. Nakatsuji. Large anomalous Nernst effect at room temperature in a chiral antiferromagnet. *Nature Physics*, 13:1085–1090, 2017.
- [10] Y. Pu, D. Chiba, F. Matsukura, H. Ohno, and J. Shi. Mott relation for anomalous Hall and Nernst effects in Ga_{1-x}Mn_xAs ferromagnetic semiconductors. *Physical Review Letters*, 101(11):117208, 2008.
- [11] 御領潤. 講義ノート「ホール伝導度と位相不変量」. <https://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/110834/1/KJ00004621470.pdf>.
- [12] 金森順次郎. 磁性体の原子核が見る内部磁場. 日本物理学会誌, 17(5), 1962. <https://doi.org/10.11316/butsuri1946.17.298>.
- [13] D. Xiao, Y. Yao, Z. Fang, and Q. Niu. Berry-phase effect in anomalous thermoelectric transport. *Physical Review Letters*, 97(2):026603, 2006.
- [14] G. Sundaram and Q. Niu. Wave-packet dynamics in slowly perturbed crystals: Gradient corrections and Berry-phase effects. *Physical Review B*, 59(23):14915, 1999.
- [15] R. Yu, W. Zhang, H. J. Zhang, S. C. Zhang, X. Dai, and Z. Fang. Quantized anomalous Hall effect in magnetic topological insulators. *Science*, 329(5987):61–64, 2010.
- [16] C. Chang, J. Zhang, X. Feng, J. Shen, Z. Zhang, M. Guo, K. Li, Y. Ou, P. Wei, L. Wang, Z. Ji, Y. Feng,

- J. Shuaihua, X. Chen, J. Jia, X. Dai, Z. Fang, S. Zhang, K. He, Y. Wang, L. Lu, X. Ma, and Q. Xue. Experimental observation of the quantum anomalous Hall effect in a magnetic topological insulator. *Science*, 340(6129):167–170, 2013.
- [17] Y. Ren, Z. Qiao, and Q. Niu. Topological phases in two-dimensional materials: a review. *Reports on Progress in Physics*, 79(6):066501, 2016.
- [18] K. Hamamoto, M. Ezawa, and N. Nagaosa. Quantized topological Hall effect in skyrmion crystal. *Physical Review B*, 92(11):115417, 2015.
- [19] 佐久間昭正. 磁性の電子論. 共立出版, 2010.
- [20] T. Okubo, S. Chung, and H. Kawamura. Multiple-q States and the Skyrmion Lattice of the Triangular-Lattice Heisenberg Antiferromagnet under Magnetic Fields. *Physical Review Letters*, 108(1):017206, 2012.
- [21] S. Hayami, S. Lin, and C. Batista. Bubble and skyrmion crystals in frustrated magnets with easy-axis anisotropy. *Physical Review B*, 93:184413, 2016.
- [22] G. Volovik. Linear momentum in ferromagnets. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 20:L83, 1987.
- [23] K. Ohgushi, S. Murakami, and N. Nagaosa. Spin Anisotropy and Quantum Hall Effect in the Kagome Lattice - Chiral Spin State based on a Ferromagnet-. *Physical Review B*, 62:R6065(R), 2000.
- [24] Z. C. Interaction between the d -Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Physical Review*, 82:403, 1951.
- [25] P. Anderson and H. Hasegawa. Considerations on Double Exchange. *Physical Review*, 100(2):675–681, 1955.
- [26] d. Gennes P.-G. Effects of double exchange in magnetic crystals. *Physical Review*, 118(1):141, 1960.
- [27] T. Kasuya and A. Yanase. Anomalous Transport Phenomena in Eu-Chalcogenide Alloys. *Reviews of Modern Physics*, 40(4):684–696, 1968.
- [28] S. Seki and M. Mochizuki. *Skyrmions in Magnetic Materials*. Springer Briefs in Physics. Springer, 2016.
- [29] A. Bogdanov and D. Yablonskii. Thermodynamically stable “vortices” in magnetically ordered crystals. the mixed state of magnets. *Soviet Physics, JETP*, 68(1), 1989.
- [30] A. Bogdanov and A. Hubert. Thermodynamically stable magnetic vortex states in magnetic crystals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 138(3):255–269, 1994.
- [31] U. Röbler, A. Bogdanov, and C. Pfleiderer. Spontaneous skyrmion ground states in magnetic metals. *Nature*, 442:797–801, 2006.
- [32] S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, and P. Böni. Skyrmion lattice in a chiral magnet. *Science*, 323(5916):915–919, 2009.
- [33] X. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. Park, J. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa, and Y. Tokura. Real-space observation of a two-dimensional skyrmion crystal. *Nature*, 465:901–904, 2010.
- [34] S. Heinze, K. v. Bergmann, M. Menzel, J. Brede, A. Kubetzka, R. Wiesendanger, G. Bihlmayer, and S. Blügel. Spontaneous atomic-scale magnetic skyrmion lattice in two dimensions. *Nature Physics*, 7:713, 2011.
- [35] N. Nagaosa and Y. Tokura. Topological properties and dynamics of magnetic skyrmions. *Nature nanotechnology*, 8:899, 2013.
- [36] G. G. Naumis. Topological map of the Hofstadter butterfly: Fine structure of Chern numbers and Van Hove singularities. *Physics Letters A*, 380:1772–1780, 2016.
- [37] I. Dana, Y. Avron, and J. Zak. Quantised Hall conductance in a perfect crystal. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 18(22):L679, 1985.
- [38] P. Streda. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 15:L717.
- [39] P. Streda. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 15:L1299.

- [40] D. R. Hofstadter. Energy levels and wave functions of Bloch electrons in rational and irrational magnetic fields. *Phys Rev B*, 14(6):2239–2249, 1976.
- [41] Y. Hatsugai, T. Fukui, and H. Aoki. Topological analysis of the quantum Hall effect in graphene: Dirac-Fermi transition across van Hove singularities and edge versus bulk quantum numbers. *Physical Review B*, 74(20):205414, 2006.
- [42] T. Ozaki. Non-collinear spin density functional: Ver.1.0. http://www.openmx-square.org/tech_notes/tech2-1_0.pdf.
- [43] U. v. Barth and L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(13):1629, 1972.
- [44] T. Ozaki. Constrained non-collinear density functional theory implemented in OpenMX. http://www.openmx-square.org/tech_notes/NCDFT_WS08.pdf.
- [45] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [46] X. Wang, J. R. Yates, I. Souza, and D. Vanderbilt. *Ab initio* calculation of the anomalous Hall conductivity by Wannier interpolation. *Phys Rev B*, 74(19):195118, 2006.
- [47] N. Marzari and D. Vanderbilt. Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands. *Physical Review B*, 56(20):12847, 1997.
- [48] I. Souza, N. Marzari, and D. Vanderbilt. Maximally-localized Wannier functions for entangled energy bands. *Physical Review B*, 65:035109, 2001.
- [49] *Wannier90*: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions. *Computer Physics Communications*, 185:2309, 2014. www.wannier.org/.
- [50] Z. F. Ezawa. *QUANTUM HALL EFFECTS - Field Theoretical Approach and Related Topics*. World Scientific Publishing, 2 edition, 2007.
- [51] T. Ozaki, H. Kino, J. Yu, M. Han, N. Kobayashi, M. Ohfuti, F. Ishii, T. Ohwaki, H. Weng, and K. Terakura. *Open source package for Material eXplorer*. www.openmx-square.org/.
- [52] G. Pizzi, D. Volja, B. Kozinsky, M. Fornari, and N. Marzari. A code for the evaluation of thermoelectric and electronic transport properties with a maximally-localized Wannier functions basis. *Computer Physics Communications*, 185:422, 2014. www.wannier.org/.
- [53] Implemented by H.Sawahata.
- [54] T. Fukui, Y. Hatsugai, and H. Suzuki. Chern Numbers in Discretized Brillouin Zone: Efficient Method of Computing (Spin) Hall Conductances. *Journal of the Physical Society of Japan*, 74(6):1674–1677, 2005.
- [55] N. Kanazawa, Y. Onose, T. Arima, D. Okuyama, K. Ohoyama, S. Wakimoto, K. Kakurai, S. Ishiwata, and Y. Tokura. Large topological Hall effect in a Short-Period helimagnet MnGe. *Physical Review Letters*, 106(15):156603, 2011.
- [56] S. Chakraverty, T. Matsuda, H. Wadati, J. Okamoto, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, S. Ishiwata, M. Kawasaki, Y. Taguchi, Y. Tokura, and H. Hwang. Multiple helimagnetic phases and topological Hall effect in epitaxial thin films of pristine and Co-doped SrFeO₃. *Physical Review B*, 88(22):220504(R), 2013.
- [57] B. Göbel, A. Mook, J. Henk, and I. Mertig. Unconventional topological Hall effect in skyrmion crystals caused by the topology of the lattice. *Physical Review B*, 95:094413, 2017.
- [58] Y. Ohuchi, Y. Kozuka, M. Uchida, K. Ueno, A. Tsukazaki, and M. Kawasaki. Topological Hall effect in thin films of the Heisenberg ferromagnet EuO. *Physical Review B*, 91(24):245115, 2015.
- [59] 安藤恒也. 量子 Hall 効果. In 局在・量子ホール効果・密度波, volume 18 of 岩波講座現代の物理学. 岩波書店,

1993.

- [60] L. Onsager. Interpretation of the de Haas-van Alphen effect. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 43(344):1006–1008, 1952.
- [61] I. Lifshitz, M. Azbel, and M. Kaganov. The Theory of Galvanomagnetic Effects in Metals. *Soviet Physics, JETP*, 4(1):41, 1957.
- [62] M. Arai and Y. Hatsugai. Quantum Hall effects of graphene with multiorbitals: Topological numbers, Boltzmann conductance, and semiclassical quantization. *Physical Review B*, 79(7):075429, 2009.
- [63] D. Xiao, M. Chang, and Q. Niu. Berry phase effects on electronic properties. *Reviews of Modern Physics*, 82(3):1959, 2010.
- [64] E. M. Lifshitz and L. D. Landau. *Statistical Physics: Part 2*, volume 9 of *Course of Theoretical Physics*, chapter 60. Pergamon Press, N.Y., 1980. Section.60.
- [65] A. Borelli and J. Bellissard. Spectrum of 2D Bloch electrons in a periodic magnetic field: algebraic approach. *Journal de Physique*, 51(19):2167–2185, 1990.
- [66] J. Zak. Magnetic translation group. *Physical Review*, 134(6A):A1602, 1964.
- [67] G. Zil'berman. Behavior of an electron in a periodic electric and a uniform magnetic field. *Soviet Physics, JETP*, 5(2):208, 1957.
- [68] R. E. Prange and S. M. Girvin, editors. *The Quantum Hall Effect*, chapter 4. Graduate Texts in Contemporary Physics. Springer-Verlag, 1987.
- [69] D. Thouless, M. Kohmoto, M. Nightingale, and M. d. Nijs. Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential. *Physical Review Letters*, 49(6):405–408, 1982.
- [70] J. Avron. Stability of gaps for periodic potentials under variation of a magnetic field. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 18(12):2199, 1985.
- [71] J. Avron, R. Seiler, and B. Simons. unpublished, 1985.
- [72] N. Cooper, B. Halperin, and I. B. Ruzin. Thermoelectric response of an interacting two-dimensional electron gas in a quantizing magnetic field. *Physical Review B*, 55(4):2344, 1997.