

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K20940

研究課題名(和文) 超伝導転移温度の第一原理計算：電子状態計算法の刷新と交換効果への展開

研究課題名(英文) First-principles calculation of the superconducting transition temperature:
Developing the method for electronic properties towards the exchange effects

研究代表者

明石 遼介 (AKASHI, Ryosuke)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：40734356

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：金属を極低温まで冷却すると抵抗が0になる。この超伝導現象が起こる温度(超伝導転移温度； T_c)を物質構造のみからシミュレートする手法が整備されれば高温超伝導体の探索が効率化される。本計画では T_c を物質構造から計算できる手法の開発を進めた。主要な成果として1)電子の強磁性揺らぎが T_c にもたらす影響を取り込める拡張手法を実装した 2)また手法応用により近年発見された硫化水素における高温超伝導の発現機構を解明した。これらをきっかけとしてa)国際共同研究が立ち上がり、b)電子状態の特定の性質を制御する一般理論も確立した。以上は今後の超伝導体の探索および T_c 上昇機構の研究に利用可能な成果と考える。

研究成果の概要(英文)：The resistivity of metals drops to zero when cooled down to extremely low temperature. A simulation method for the possible temperature where this superconducting phenomenon occurs (T_c) using only the crystal structure of the material will enable us efficient exploration of high-temperature superconductors. In this project, we have developed such method to calculate T_c from the first-principles. The major results are as follows: 1) Extension of the method to include the effect of ferromagnetic fluctuation on T_c 2) Elucidation of the origin of the recently discovered high- T_c superconductivity in compressed hydrogen sulfide. These results yielded a) international projects using the developed method and b) a general theory to control a specific electronic property. These outcomes are utilizable for future exploration of the superconducting materials and study on possible mechanisms for high T_c .

研究分野：第一原理計算・物性理論

キーワード：計算物理学 高温超伝導

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年金属の超伝導転移温度を結晶構造からいかに精度良く見積もるかという課題に大きな進展が見られた。第一原理計算の基礎である密度汎関数理論に超伝導オーダーパラメタを取り込む拡張がなされ、これに基づき従来型フォノン媒介機構による超伝導物質について数ケルビンオーダーの誤差で観測値を再現する計算手法が実装された[1]。この超伝導密度汎関数理論の拡張を更に進めれば、非フォノン機構を包含する普遍的な Tc シミュレーション手法の確立へ近づく。

(2) これまでの開発手法は電子とフォノンの相互作用の高精度評価を可能にしたが、一方電子間のクーロン斥力に起因する効果の取扱は平均場(ハートリー近似)によるもので不十分であった。ハートリー近似で取り込めない電子間相互作用の効果は交換・相関効果の2つに大別できる：交換効果は電子がフェルミオンであることに由来するパウリ排他律の効果で、相関効果はそれ以外のクーロン斥力による避け合いの効果である。近年研究が進んでいる銅酸化物や鉄系超伝導体などの高温超伝導体では電子間の斥力が大きいため、交換相関効果を高精度に取り込んだ計算が Tc 上昇機構の理解に役立つと思われる。

(3) 一方で研究計画申請以後、超伝導分野における大きなブレイクスルーが報告された。硫化水素を地球深部並の超高压下(200GPa程度)におくと転移温度 200K 弱程度の高温超伝導体になるとの報告が 2014 年冬にあった[2]。これにより従来の Tc レコード(銅酸化物において 160K 程度)は大幅に更新された。この新たな高温超伝導の発現機構の理解が更なる Tc レコード更新、ひいては室温超伝導の実現につながる可能性がある。

2. 研究の目的

(1) 物質の構造の情報のみから超伝導転移温度を求める第一原理計算手法の精度を向上させる。本研究計画では電子の交換効果に着目する。交換効果は電子の粒子統計に起因するもので普遍的に存在する。この交換効果のフォノン媒介超伝導ペアへの働きを考慮できるように計算手法を拡張する。

(2) 交換効果を考慮した第一原理 Tc 計算シミュレーションを通して、超伝導物質において高い Tc をもたらす要因を解明し、未知物質の探索に適用可能な原理の抽出を試みる。とくに新たに見つかった高温超伝導体である硫化水素高压相の電子状態・結晶構造および超伝導発現機構の解明を目指す。

3. 研究の方法

超伝導密度汎関数理論に基づく第一原理 Tc

計算手法の改善にとりくむ。また開発した計算手法を実際の物質に対して適用し、Tc の見積値と電子状態の微視的性質の関係を調べる。

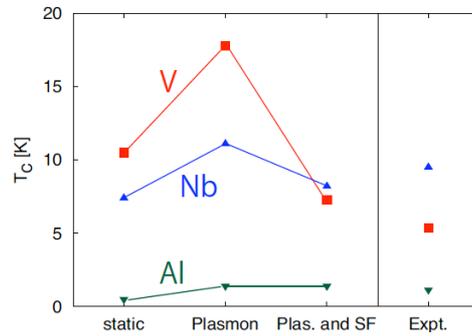


図 1: 強磁性スピン揺らぎ (Spin fluctuation; SF) の Tc への効果。第二列から第三列への Tc 値の減少が SF によるもので、これにより計算値が実験値へ系統的に近づく(論文執筆中)。

4. 研究成果

(1) 超伝導密度汎関数理論に基づく計算スキームに、交換効果に起因する強磁性揺らぎを取り込む手法[3]をコードとして実装した。また実装コードを実際の物質のシミュレーションに応用し、Tc の実験値の再現を試みた。特に注目した物質はバナジウムである。バナジウムは Tc=5K 程度の超伝導体である。バナジウムにおける伝導電子は 3d 軌道から形成されることから電子間のクーロン斥力が比較的強いと考えられる。一方この系の Tc は従来の計算手法では数倍過大評価されることが知られていた。これに強磁性揺らぎを考慮すると Tc は大きく下がり、実験値に大きく近づいた。同様の効果はより揺らぎの弱いニオブでも見られた。これは強磁性揺らぎによるペア抑制効果の普遍性と、Tc 見積もりにおいてそれを考慮することの重要性を示すものである(学会発表 2, 4, 6--8; 論文執筆中)。

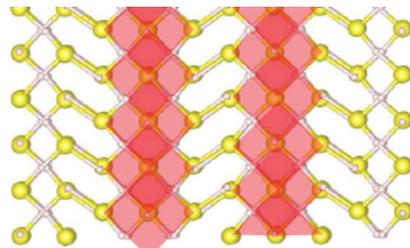


図 2 硫化水素加圧下で準安定となる構造(z 方向から見た図)。H2S 組成の中に H3S なる組成の相が層状に入り込んだ形をしている(論文 8 より)。

(2) 加圧下硫化水素における超伝導転移およびその高い T_c の起源について、申請者の第一原理計算手法により定量的な解明が進んだ(学会発表 1, 4, 6, 10-13, 15-22, 24, 26, 27)。

まずそれまでにシミュレーションにより見つけていた圧力下準安定構造について、それらの構造ではどの程度の T_c が実現するかを調べた。この調査はその後の理論研究のベースとして国内外のグループから多数引用されている(論文(13))。

圧力に対する T_c の急激な増大を説明できる構造変化のシナリオは存在しなかった。申請者はこれまでに提案された準安定構造の関連性を考察し、それらが無限個の類似した準安定構造系列の一部であることを示した。実験における T_c の増大は、不十分な加熱によりこの無限系列の間の段階的な組成変化が起こっていると考えると説明できる。これにより硫化水素の超伝導現象における初期データの振る舞いは概ね解明された(論文(8))。その後H-S系の安定相図に関して、構造探索手法を開発している Skolkovo Institute of Science and Technology (Russia)のグループとの国際共同研究も進めた(論文(1))。この系の理論的相図の理解は申請者の寄与により大きく進展したと言える。

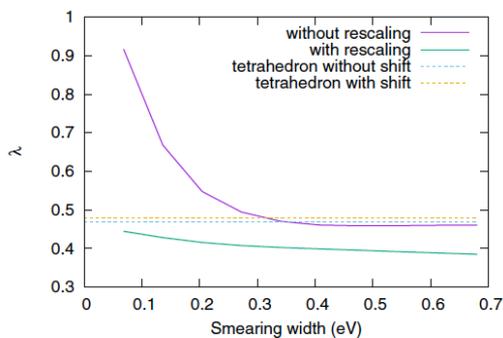


図 3 フェルミ面近傍の電子散乱効果の高精度計算手法(引用文献[4])を適用した場合のペアリング強度見積もり(緑実線および点線)。横軸はフェルミ面のぼかしの大きさに対応する。手法を用いない場合(紫)に比べ、ぼかしに依存しない値が得られている。論文 4 より。

(3) 既存のフォノン媒介機構によるペアリング安定性の計算手法について数値的安定性を高める拡張を行った。フォノン機構起源の超伝導体の T_c 評価の為には金属におけるフェルミ面近傍のフォノン媒介電子散乱の

高精度計算が必須である。近年 Koretsune らによりこの計算の精度を比較的 low cost で行う手法が提案された[4]。申請者はこれを実装し、実際の物質であるビスマス硫化物超伝導体へ応用した。この物質については加圧により T_c 10K 程度の超伝導が報告されていたが、その機構は従来型フォノン媒介機構であると考えられていた。我々の高精度計算の結果、この物質においてありうるフォノン媒介引力は T_c を再現するほどには大きくないことが判明した。これはこの物質における非従来型ペアリング機構の存在を示唆するものである(学会発表 9; 論文 4)。これは Cambridge 大(United Kingdom)のグループとの共同研究である。

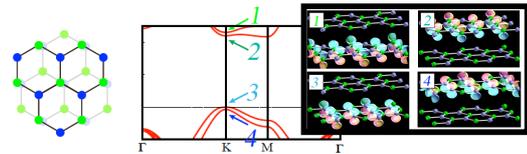


図 4 積層物質において、積層パターンに起因して電子状態が一つの層に閉じ込められる様子。図は窒化ホウ素の例(論文 3 より)。

(4) ビスマス硫化物超伝導体の研究(上記(3))を通して、この物質の電子状態の層間カップリングが構造歪みにより急激に増大する点が発見された。この結果から、申請者が過去に調べたモリブデン硫化物とビスマス硫化物の電子状態の層間カップリングが同じ原理によってコントロールされている点に気付いた。これにもとづき、擬 2次元系の電子状態の層間カップリングに関する一般論の構築に成功した。銅酸化物などに見られる様に、高温超伝導と電子状態の低次元性には注目すべき相関がみられる。本理論は電子状態の 2次元閉じ込めをコントロールする普遍的機構を指摘するものである。この理論は超伝導の発現を見据えての 2次元性の強い電子状態を持つ物質の探索に有用と考える(学会発表 3, 5, 14, 23; 論文 3)。

<引用文献>

[1] M. Lueders et al., Phys. Rev. B 72, 024545 (2005).
 [2] A. Drozdov et al., arXiv:1412.0460; Nature (London) 525, 73 (2015).
 [3] F. Essenberg, et al., Phys. Rev. B 90, 214504 (2014).
 [4] T. Koretsune and R. Arita, Comput. Phys. Commun. 220, 239 (2016)

5. 主な発表論文等
 (研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文] (計 13 件) (全て査読あり)

(1) I. Kruglov, R. Akashi, S. Yoshikawa, A. R. Oganov, and M. M. D. Esfahani, "Refined phase diagram of the H-S system with high-T_c superconductivity", Phys. Rev. B 96, 220101 (2017).

DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.220101>

(2) R. Arita, T. Koretsune, S. Sakai, R. Akashi, Y. Nomura, and W. Sano, "Nonempirical Calculation of Superconducting Transition Temperatures in Light-Element Superconductors", Adv. Mater. 1602421 (2017)

DOI: 10.1002/adma.201602421

(3) R. Akashi, Y. Iida, K. Yamamoto, and K. Yoshizawa, "Interference of the Bloch phase in layered materials with stacking shifts", Phys. Rev. B 95, 245401 (2017)

DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.245401>

(4) C. Morice, R. Akashi, T. Koretsune, S. S. Saxena, and R. Arita, "Weak phonon-mediated pairing in BiS₂ superconductor from first principles", Phys. Rev. B 95, 180505 (2017)

DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.180505>

(5) H Katow, J Usukura, R Akashi, K Varga, and S Tsuneyuki, "Numerical investigation of triexciton stabilization in diamond with multiple valleys and bands", Phys. Rev. B 95, 125205 (2017).

DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.125205>

(6) M Kawamura, R Akashi, and S Tsuneyuki, "Anisotropic superconducting gaps in YNi₂B₂C: A first-principles investigation", Phys. Rev. B 95, 054506 (2017)

DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.054506>

(7) S Yamada, F Shimojo, R Akashi, and S Tsuneyuki, "Efficient method for calculating spatially extended electronic states of large systems with a divide-and-conquer approach", Phys. Rev. B 95, 045106 (2017)

DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.045106>

(8) R. Akashi, W. Sano, R. Arita, and S. Tsuneyuki, "Possible 'Magneli' Phases and

Self-Alloying in the Superconducting Sulfur Hydride", Phys. Rev. Lett. 117, 075503 (2016).

DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.075503>

(9) M. Ochi, R. Akashi, and K. Kuroki, "Strong Bilayer Coupling Induced by the Symmetry Breaking in the Monoclinic Phase of BiS₂-Based Superconductors", J. Phys. Soc. Jpn. 85, 094705 (2016)

DOI:<https://doi.org/10.7566/JPSJ.85.094705>

(10) W. Sano, T. Koretsune, T. Tadano, R. Akashi, and R. Arita, "Effect of Van Hove singularities on high-T_c superconductivity in H₃S", Phys. Rev. B 93, 094525 (2016)

DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.094525>

(11) J. Y. Xue, T. Izumi, A. Yoshii, K. Ikemoto, T. Koretsune, R. Akashi, R. Arita, H. Taka, H. Kita, S. Sato, H. Isobe, "Aromatic hydrocarbon macrocycles for highly efficient organic light-emitting devices with singlelayer architectures", Chem. Sci. 7, 896 (2016)

DOI: 10.1039/C5SC03807C

(12) R. Akashi, M. Ochi, S. Bordacs, R. Suzuki, Y. Tokura, Y. Iwasa, and R. Arita, "Two-dimensional valley electrons and excitons in noncentrosymmetric 3R-MoS₂", Phys. Rev. Appl. 4, 014002 (2015)

DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.4.014002>

(13) R. Akashi, M. Kawamura, S. Tsuneyuki, Y. Nomura, and R. Arita, "First-principles study of the pressure and crystal-structure dependences of the superconducting transition temperature in compressed sulfur hydrides", Phys. Rev. B 91, 224513 (2015)

DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.224513>

[学会発表] (計 27 件)

(1) 明石遼介、"第一原理計算による硫化水素における圧力誘起超伝導の研究"、第二回かけはし研究会「温度変化で発電するモバイル発電器」(招待講演) (2018)

(2) 明石遼介、"超伝導密度汎関数理論の発展:理論および応用"、NIMS-MANA 理論グループセミナー (招待講演) (2017)

(3) 明石遼介、飯田耀、山本航平、吉澤香奈子、”層状物質における電子状態の積層パターン依存性について的一般論”，日本物理学会 2017 年秋季大会 (2017)

(4) 堤建太朗、河村光晶、(登壇者)明石遼介、常行真司、”スピン揺らぎ効果を取り入れた超伝導転移温度の第一原理計算 II: 動的揺らぎの考慮およびプラズモン効果との競合”，日本物理学会 2017 年秋季大会 (2017)

(5) R. Akashi, “Interference of the Bloch phase in stacked periodic structures”, 第 47 回トポロジカル物質科学セミナー (招待講演) (2017)

(6) R. Akashi, “First-principles study of superconductors: recent advances”, 20th Asian workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (ASIAN-20) (招待講演) (国際学会) (2017)

(7) R. Akashi, “Plasmon and paramagnon effects in “conventional” superconductors studied with density functional theory”, Electron Correlation in Superconductors and Nanostructures (ECSN-2017) (招待講演) (国際学会) (2017)

(8) R. Akashi, “Quantifying the Impact of Plasmon and Paramagnon Effects in “Conventional” Superconductors from the First Principles”, Interdisciplinary Symposium on Modern Density Functional Theory (iDFT) (招待講演) (国際学会) (2017)

(9) C. Morice, (登壇者)R. Akashi, T. Koretsune, S. S. Saxena, and R. Arita, “Weak phonon-mediated pairing in BiS₂ superconductor from first principles”, APS March Meeting 2017 (国際学会) (2017)

(10) 明石遼介、”高圧下硫化水素超伝導体におけるマグネリ相”、超伝導研究の最先端：多自由度、非平衡、電子相関、トポロジー (招待講演) (2016)

(11) 明石遼介、佐野航、有田亮太郎、常行真司、”高圧下硫化水素超伝導体におけるマグネリ相と低 T_c-高 T_c 相変態”、日本物理学会 2016 年秋季大会 (2016)

(12) 明石遼介、”First-principles study on superconducting sulfur hydride under high pressure”, TIA“かけはし”ポスター交流会 (2016)

(13) R. Akashi, “Possible `Magneli` phases

in sulfur hydride under high pressure”, The 2nd Extreme Materials Science Workshop (招待講演) (国際学会) (2016)

(14) R. Akashi, “General relation between interference of the Bloch phase and stacking geometry in layered materials”, ATI2016 Nano Carbon Zao Meeting (Zao 16) (国際学会) (2016)

(15) R. Akashi, W. Sano, R. Arita, and S. Tsuneyuki, “Emergent Magneli-type crystal phases and their mixture in pressurized sulfur hydride”, SUPERSTRIPES2016 (招待講演) (国際学会) (2016)

(16) R. Akashi, M. Kawamura, W. Sano, Y. Nomura, R. Arita, and S. Tsuneyuki, “Magneli-type phases as the missing link of the low-T_c--high-T_c superconducting phases in compressed sulfur hydride”, International Workshop: Towards Room Temperature Superconductivity: Hydrides and More (国際学会) (2016)

(17) 明石遼介、”硫化水素超伝導の理論的研究の現状”、日本物理学会 2016 年年次大会 (招待講演) (2016)

(18) R. Akashi, “Superconductivity in compressed sulfur hydride: Dependences on pressure, composition, and crystal structure from first principles”, APS March Meeting 2016 (招待講演) (国際学会) (2016)

(19) 明石遼介、”硫化水素における高温超伝導：第一原理計算の立場から”、第 13 回水素量子アトムクス研究会 (招待講演) (2016)

(20) 明石遼介、”第一原理計算に基づく高圧下硫化水素における超伝導の研究”、田仲研究室セミナー (招待講演) (2016)

(21) 明石遼介、”圧力下硫化水素における高温超伝導の第一原理計算に基づく研究”、物性研短期研究会「低次元電子系におけるエキシトニック相の新展開」(招待講演) (2015)

(22) R. Akashi, M. Kawamura, S. Tsuneyuki, Y. Nomura and R. Arita, “First-Principles Study of the High-T_c Superconductivity in Compressed Sulfur Hydride”, 28th International Symposium on Superconductivity (ISS2015) (招待講演) (国際学会) (2015)

(23) R. Akashi, S. Tsuneyuki and R. Arita, “Stacking-based control of electron interlayer hopping: MoS₂ and other

materials”, Energy, Materials, Nanotechnology (EMN) Bangkok meeting (招待講演) (国際学会) (2015)

(24) 明石遼介, 河村光晶, 常行真司, 野村悠祐, 有田亮太郎, “高压下硫化水素における高温超伝導の第一原理計算による解析”, 日本物理学会 2015 年秋季大会 (2015)

(25) R. Akashi, “Density functional theory for plasmon-assisted superconductivity: Development and its applications”, Psi-k 2015 conference (国際学会) (2015)

(26) R. Akashi, M. Kawamura, S. Tsuneyuki, Y. Nomura and R. Arita, “Fully non-empirical study on superconductivity in compressed sulfur hydrides”, Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S) 2015 (国際学会) (2015)

(27) 明石遼介, “高压下硫化水素における高温超伝導の第一原理計算による解析”, 物性セミナー (招待講演) (2015)

[図書] (計 1 件)

(1) 明石遼介, 是常隆, 有田亮太郎, 常行真司, 固体物理 vol. 51 No. 11, pp. 141--161 (アグネ技術センター; 2016)

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

明石 遼介 (AKASHI, Ryosuke)
東京大学・大学院理学系研究科・助教
研究者番号 : 40734356

(2) 研究分担者
()

研究者番号 :

(3) 連携研究者
()

研究者番号 :

(4) 研究協力者
()