

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月10日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2012

課題番号：21540353

研究課題名（和文）超伝導転移温度の擬クーロンポテンシャルの決定を含む第一原理計算

研究課題名（英文）First-Principles Calculation of the Superconducting Transition Temperature with determining the Coulomb Pseudopotential

研究代表者

高田 康民（TAKADA YASUTAMI）

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：00126103

研究成果の概要（和文）：通常のグリーン関数法と密度汎関数超伝導理論（SCDFT）との対応を考え、SCDFTにおける対形成ポテンシャルの新汎関数形を構成し、それをを用いて擬クーロンポテンシャルの決定を含めて超伝導転移温度を第一原理的に計算する枠組みを提案した。また、それをグラファイト層間化合物に適用し、その超伝導機構を明確にした。さらに、この物質系も含めて、高温超伝導体合成に向けて理論的観点から思索し、強いフォノン媒介引力とクーロン斥力との相殺系の重要性を示唆した。

研究成果の概要（英文）：By considering the correspondence between the Green's-function approach and the density-functional theory for superconductors (SCDFT), we have constructed a new functional form for the pairing potential appearing in the gap equation in the SCDFT, which enables us to calculate the superconducting transition temperature  $T_c$  from first principles with the determination of the Coulomb pseudopotential. We have applied this framework to the graphite intercalation compounds (GICs) and clarified the microscopic mechanism of superconductivity in GICs. We have also made a theoretical search for a path to synthesize GICs with higher  $T_c$ , as well as to obtain high-temperature superconductors for which we conclude that strong phonon-mediated interactions with almost cancelling strong electron-electron repulsions are needed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：物性理論、超伝導、第一原理計算、擬クーロンポテンシャル、転移温度

## 1. 研究開始当初の背景

超伝導体の構成元素の情報のみで超伝導の転移温度  $T_c$  を予測することは物性理論の最重要課題の一つであるが、そこまでいかな

くても、微視的なハミルトニアンを規定する物理量のみで精度よく  $T_c$  が計算できれば、超伝導機構の詳細や室温超伝導体合成に向けての重要な示唆が得られる。このような観点

から  $T_c$  の第一原理計算手法の開発に向けた努力が、長年、続けられている。

フォノン機構の超伝導体については、まず、密度汎関数法に基づくバンド計算で電子格子相互作用定数  $\lambda$  を見積もり、次に、グリーン関数を使って構成されたエリアシュバーク理論から導かれた 1968 年のマクミランの公式 (あるいは、1975 年のアレン・ダインスの公式) に得られた  $\lambda$  を代入して  $T_c$  が計算されている。しかしながら、この方法ではクーロン斥力の効果は擬クーロンポテンシャルと呼ばれる現象論パラメータ  $\mu^*$  で考慮されているに過ぎず、真の意味で  $T_c$  の第一原理計算とはいえないものである。

そこで、この  $\mu^*$  も含めてフォノン機構の  $T_c$  を第一原理計算するスキームとして、密度汎関数理論に立脚した超伝導理論が 1988 年に構成された。この方法は原理的に厳密な  $T_c$  が与えられるものであるが、実際の計算が可能になるためには BCS 型のギャップ方程式の中に現れる電子対形成ポテンシャルの汎関数形が正しく与えられなければならない。

この問題点を克服すべく、2005 年にはエリアシュバーク理論とほぼ同等の結果を与えるような汎関数形が構成された。そして、その汎関数形を用いた計算で一定の成果を挙げている。しかしながら、この汎関数形はクーロン斥力の効果を静的なトーマス・フェルミ近似でごく簡単にしか取り扱っていないため、フォノン機構以外の超伝導機構には適用できない。

実際、プラズモンや短距離の電荷揺らぎやスピン揺らぎ、電子軌道揺らぎ等を動的に交換して得られる引力を利用する電子機構には全く無力であり、これでは高温超伝導の観点から興味深い銅酸化物や鉄ヒ素系を含むほとんど全ての新規超伝導体を議論できない。これは大変に深刻な欠点であるため、これを克服したより包括的で物理的に有用な汎関数形の構成が待たれている。

## 2. 研究の目的

以上のような状況を鑑みて、グリーン関数法と密度汎関数超伝導理論 (SCDFT) の両者を比較検討しながら、それぞれをより深く研究し、両者を統合する形で  $T_c$  の第一原理計算の手法を開発・発展させることを目的の第一と考えた。

具体的には、グリーン関数法に現れる既約電子電子有効相互作用と SCDFT における電子対形成ポテンシャルの関連を明確にし、弱結合と強結合の両極限のそれぞれで汎関数形を解析的に得ると共に、これら両極限を内挿的につなぐ有用な汎関数形を構成することを考えた。

そして、得られた汎関数形を現実の物質系に適用して、その物質系の超伝導機構をより

深く微視的に理解すると共に高温超伝導体合成に向けて理論的観点から有用な示唆を与えることを目的の第二とした。

## 3. 研究の方法

正常相の電子状態をグリーン関数法に基づいて第一原理計算をする場合、結局は自己エネルギー  $\Sigma$  の計算に帰着される。弱結合の極限では、 $\Sigma$  は摂動の最低次である  $G_0W_0$  近似で正しく評価されるが、実際には  $G_0W_0$  近似の適用範囲はかなり広いことが明らかになってきた。形式的にいえば、 $\Sigma$  の計算にはパーテックス補正  $\Gamma$  の考慮は避けられないものの、自己エネルギー補正とこの  $\Gamma$  とは強い相互相殺効果があるため、いわゆる GW 近似のように  $\Gamma$  を一切考慮せずに自己エネルギー補正だけを考えるような近似よりは  $G_0W_0$  近似の方が物理的に妥当で、実験にもよく合う結果が得られることが分かってきたのである。したがって、弱結合から中間結合領域については  $G_0W_0$  近似が有効ということになる。

ところで、南部表示を取ると超伝導相での計算は正常相のそれと全く同じ形式で書くことが出来る。しかるに、GW 近似はエリアシュバーク理論に対応するので、我々はエリアシュバーク理論ではなく、 $G_0W_0$  近似で超伝導理論を書き直すことにする。そして、その理論展開から SCDFT に現れるギャップ方程式を導き出し、電子対形成ポテンシャルの具体的な汎関数形を構成する。

次に、強結合極限でクーパー対のコヒーレンス長が極端に短い場合の  $\Gamma$  の取り扱いに注意しつつ、この極限での電子対形成ポテンシャルの汎関数形を求める。この汎関数形と弱結合極限での汎関数形とを内挿する形で一般の場合の汎関数形を提示する。

以上の汎関数形を現実の物質系に応用する場合、電子密度の非均一性が強いときは分極関数の計算において精度の高い結果を得ることが困難であるので、当面は均一密度系を (あるいは、均一密度近似を適用して) 具体的な  $T_c$  の計算を行う。

## 4. 研究成果

均一密度系で運動量  $\mathbf{p}$  がよい量子数になる場合、グリーン関数法における厳密に正しい一般的なギャップ方程式に  $G_0W_0$  近似を適用し、その異常グリーン関数 (クーパー対を記述するグリーン関数) の虚部のある適当な  $\omega$  についての積分として定義されたギャップ関数  $\Delta_{\mathbf{p}}$  に対するギャップ方程式は、 $T = T_c$  では ( $\varepsilon_{\mathbf{p}}$  を 1 電子エネルギーとして)

$$\Delta_{\mathbf{p}} = - \sum_{\mathbf{p}'} \frac{\Delta_{\mathbf{p}'}}{2\varepsilon_{\mathbf{p}'}} \tanh \frac{\varepsilon_{\mathbf{p}'}}{2T_c} V_{\mathbf{p},\mathbf{p}'}$$

ここで、

$$V_{\mathbf{p},\mathbf{p}'} = \int_0^{\infty} \frac{2}{\pi} d\Omega \frac{|\varepsilon_{\mathbf{p}}| + |\varepsilon_{\mathbf{p}'}}{\Omega^2 + (|\varepsilon_{\mathbf{p}}| + |\varepsilon_{\mathbf{p}'})^2} V(\mathbf{p} - \mathbf{p}', i\Omega)$$

のような BCS のギャップ方程式に帰着され、 $\mu^*$ はこの方程式を解く過程で自動的に決定される。

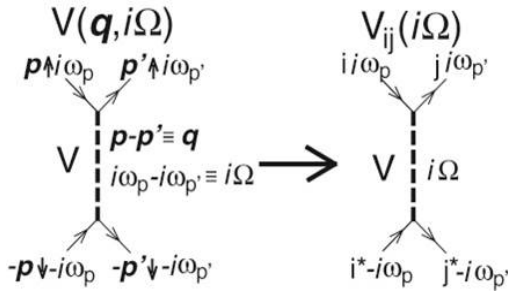
一方、SCDFT ではコーンシャム軌道  $ij$  を使って  $T_c$ を決めるギャップ方程式は

$$\Delta_i = -\sum_j \frac{\Delta_j}{2\varepsilon_j} \tanh \frac{\varepsilon_j}{2T_c} K_{ij}$$

で与えられる。これは対形成ポテンシャル汎関数  $K_{ij}$  が正しく与えられる限りは常に厳密に正しいものであるが、 $K_{ij}$ の決定が問題になる。しかし、均一密度で弱結合の極限で確実に正当性がある  $G_0W_0$  近似の表式における  $V_{pp'}$  が  $K_{ij}$ に対応することは明らかなので、一般の不均一系については

$$K_{ij} = \int_0^\infty \frac{2}{\pi} d\Omega \frac{|\varepsilon_i| + |\varepsilon_j|}{\Omega^2 + (|\varepsilon_i| + |\varepsilon_j|)^2} V_{ij}(i\Omega)$$

とすればよいことが分かる。なお、電子間有効相互作用  $V_{ij}$ は

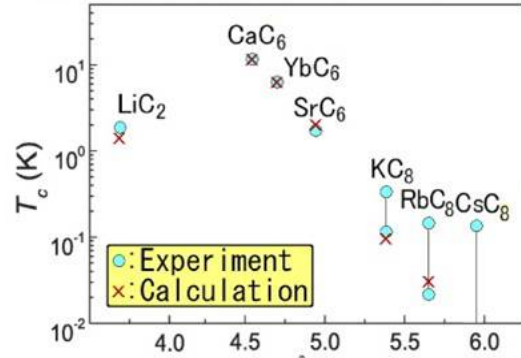


で計算される。この汎関数形は正常相の電子状態計算における局所密度近似 (LDA) に対応するものであり、大変基本的な近似というべきもので、これを基にして超伝導発現に関してフォノン機構と様々な電子機構の競合・協奏を組織的に議論できる。そして、この有用な表式を世界に先駆けて得たことが本研究における最大の成果と考えられる。

そこで、この表式を使って、イオン結晶に電子をドーピングして縮退半導体化した場合に実現されるプラズモン・光学フォノン複合機構の超伝導の一般論を論じた。同時に、強誘電相転移直前の  $\text{SrTiO}_3$  に適用して、電子濃度の関数としての  $T_c$ を定量的に正しく再現し、この物質の超伝導機構を微視的に完全に解明した。

さらに、同じ理論をアルカリ金属やアルカリ土類金属をインターカレートしたグラファイト層間化合物に適用し、次の図に示すように、物質ごとの  $T_c$ の違いを定量的に再現しただけでなく、ほとんど同じイオン質量をもつ  $\text{K}$  と  $\text{Ca}$  において、 $\text{KC}_8$  から  $\text{CaC}_6$  に変えると  $T_c$ が約 100 倍上昇するが、その理由として、(1)  $\text{Ca}$  イオンの価数が 2 で  $\text{K}$  イオンのその 2 倍になり、イオン結合するフォノンモードと電子との相互作用が 4 倍になるこ

と、(2) 超伝導を担うグラファイトのインターレイヤーバンドが  $\text{Ca}$  の  $d$  電子と強くハイブリダイドして、電子の有効質量が約 3 倍になること、の反映であることを明確にした。このようにして得られた情報に基づいて、この物質系では挿入原子を工夫すれば、 $T_c$ のさらなる上昇が見込まれるが、それでも 100K を決して越えないことを予言した。



図：グラファイト層間化合物における超伝導転移温度を層間距離  $d$  の関数としてプロットしたもの。

さて、強結合状態を含むより広い適用範囲を持つ  $K_{ij}$ の表式は  $V_{ij}$ を自己エネルギー補正とバーテックス補正を共に含んだ有効相互作用  $g_{ij}$ に変える必要がある。これに関して、この  $g_{ij}$ は TDDFT における交換相関核  $f_{xc}$ に対応するものとして、SCDFT における「対形成積分核」という概念で捉えられることを世界で初めて明らかにした。さらに、これを真の対分極関数とコーンシャム系における対分極関数を用いて明確に定義されることを示した。なお、これに関する詳しい議論やフラーレン超伝導体への応用については、2012 年度に刊行された岩波講座：計算科学第 2 巻「計算と物質」(押山淳編)の第 8 章「超伝導転移温度の第一原理計算」で詳しく解説されている。

ちなみに、この手法を使って高温超伝導の可能性を広範囲の探索を行った結果、弱結合領域では  $T_c$ は 100K を越えることはまず期待されないことや強相関強結合系でもほとんどの場合、室温超伝導体は望めないことが分かった。唯一、強いフォノン媒介引力がクーロン斥力でほぼ相殺されるような系では室温超伝導体の可能性があること、そして、その条件はある種の有機物では満たしうることを見いだした。

この他、ヤーン・テラー結晶における超伝導の問題で、一般的観点から理想ヤーン・テラー結晶を定義し、そこではフォノン機構とスピン揺らぎ機構や多バンド系の特徴である軌道揺らぎ機構などの電子機構が協奏してエキゾチックな超伝導が形成されること、

さらに、その理想ヤーン・テラー結晶からのずれを引き起こす摂動は鉄系では  $T_c$  の上昇に結びつくが、バナジウム系では  $T_c$  の抑制に向かうことを見いだした。

また、2 準位原子と電磁波との結合系である 2 次元ジェインズ・カミングス・モデルにおける光（というよりはポラリトン）の量子相転移を考えた。このモデルの先行研究では「回転波近似」で超流動相とモット絶縁相の間の量子相転移が議論され、ボーズ・ハバード系にマップされて結論が出されていた。しかしながら、基底状態や励起状態を扱う場合、この回転波近似は破綻すること、従って、ジェインズ・カミングス・モデルを支配する物理はボーズ・ハバード系のそれではないことを明確にした。特に、回転波近似で無視されている反回転波結合項はポラリトン数の局所保存則を破るもので、超流動転移へのその影響は大きく、基底状態の相図を定性的にも変える。そのみならず、これは南部ゴールドストーンの定理の破れをも意味して、そのため、励起状態の様相も一変させ、ギャップ励起の消失が起こることを示した。

今後、SCDFT においてここで新たに得られた対形成ポテンシャルの汎関数形を電子密度のより不均一な系に適用して、不均一性により  $T_c$  が大幅に上昇させられる可能性があるかどうかを詳しく調べる必要がある。

## 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 9 件）

- ① C. Hori, H. Maebashi, and Y. Takada, “Superconductivity in a Correlated  $E \otimes e$  Jahn-Teller System”, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 査読有、25 巻、2012、1369-1373  
DOI 10.1007/s10948-012-1518-0
- ② H. Zheng and Y. Takada, “Importance of counter-rotating coupling in the superfluid-to-Mott-insulator quantum phase transition of light in the Jaynes-Cummings lattice”, Physical Review A, 査読有、84 巻、2011、043819: 1-8  
DOI:10.1103/PhysRevA.84.043819
- ③ H. Maebashi and Y. Takada, “Analysis of exact vertex function for improving on the GW scheme for first-principles calculation of electron self-energy”, Physical Review B, 査読有、84 巻、2011、245134: 1-13  
DOI:10.1103/PhysRevB.84.245134
- ④ Y. Takada, “Theory of superconductivity

in graphite intercalation compounds”, Comprehensive Semiconductor Science and Technology, 査読有、1 巻、2011、410-426

ISBN: 0444531432

- ⑤ H. Maebashi and Y. Takada, “Inclusion of vertex corrections for superconductivity in gauge-invariant self-consistent approximations”, Physica C: Superconductivity, 査読有、470 巻、2010、S975-S977  
DOI:10.1016/j.physc.2009.10.153
  - ⑥ K. Yoshizawa and Y. Takada, “New General Scheme for Improving Accuracy in Implementing Self-Consistent Iterative Calculations: Illustration in the STLS Theory”, Journal of Physics: Condensed Matter, 査読有、21 巻、2009、064204:1-5  
DOI: 10.1088/0953-8984/21/6/064204
  - ⑦ H. Maebashi and Y. Takada, “Towards first-principles understanding of the metal-insulator transition in fluid alkali metals”, Journal of Physics: Condensed Matter, 査読有、21 巻、2009、064205:1-6  
DOI:10.1088/0953-8984/21/6/064205
  - ⑧ H. Maebashi and Y. Takada, “First-Principles Understanding of the Anomalous Structural Change in an Expanded Liquid Alkali Metal”, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有、78 巻、2009、053706:1-4  
DOI: 10.1143/JPSJ.78.053706
  - ⑨ Y. Takada, “Mechanism of Superconductivity in Graphite Intercalation Compounds Including  $\text{CaC}_6$ ”, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 査読有、22 巻、2009、89-92  
DOI: 10.1007/s10948-008-0355-7
- 〔学会発表〕（招待講演のみ表示：計 14 件）
- ① 高田康民、”第一原理からの多体問題：超伝導、近藤問題、励起子誘導不安定性、・・・”、第 6 回物性科学領域横断研究会「凝縮系科学の最前線」、2012 年 11 月 28 日、東京大学武田ホール、東京都文京区
  - ② Y. Takada, “On the First-Principles Determination of the Superconducting Transition Temperature”, Japan-France Joint Seminar 2012 on Physics and Control of Clustering Solids, 2012 年 11 月 6 日、淡路夢舞台、兵庫県淡路市
  - ③ Y. Takada, “Nonperturbative Self-Consistent Calculation of the Self-Energy: Electron-Hole Asymmetric Excitations and Possibility of a Self-

- Induced Excitonic State in Low-Density Electron Liquids”、Superstripes 2012 Quantum Phenomena in Complex Matter、2012年7月12日、Erice, Italy
- ④ Y. Takada, “Theory for Reliable First-Principles Prediction of the Superconducting Transition Temperature”, MASP2012、2012年6月28日、東京大学物性研究所、柏市
  - ⑤ Y. Takada, “Many-Body Nonperturbative Approach to the Electron Self-Energy” MASP2012、2012年6月25日、東京大学物性研究所、柏市
  - ⑥ 高田康民、”GWI法の開発と低密度電子液体への応用：電子正孔非対称励起のフェルミ流体”、物性研究所短期研究会「計算科学の課題と展望」、2012年2月21日、東京大学物性研究所、柏市
  - ⑦ 高田康民、”第一原理系励起状態の多体論と高転移温度超伝導物質デザイン”、新学術領域研究「物質デザイン」成果報告研究会、2011年10月8日、東京大学工学部、東京都文京区
  - ⑧ Y. Takada, “Superconductivity in a Correlated E<sub>g</sub> Jahn-Teller System”、Superstripes 2011 Quantum Phenomena in Complex Matter、2011年7月15日、Rome、Italy
  - ⑨ 高田康民、”第一原理からの多体問題：我々の視点”、新学術領域研究「物質デザイン」成果報告研究会、2011年3月4日、東京大学工学部、東京都文京区
  - ⑩ 高田康民、”超伝導転移温度の第一原理計算への挑戦と課題”、新学術領域研究「物質デザイン」研究会、2010年11月16日、東京大学工学部、東京都文京区
  - ⑪ Y. Takada, “Theory for reliable first-principles prediction of the superconducting T<sub>c</sub>”、13th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations、2010年11月1日、Pohang、Korea
  - ⑫ 高田康民、”第一原理系励起状態の多体論と高転移温度超伝導物質デザイン”、新学術領域研究「物質デザイン」キックオフ・ミーティング、2010年9月18日、東京大学工学部、東京都文京区
  - ⑬ Y. Takada, “On the first-principles determination of T<sub>c</sub>”、Superstripes 2010 Quantum Phenomena in Complex Matter、2010年7月23日、Erice、Italy
  - ⑭ 高田康民、”グラファイト層間化合物の超伝導理論”、日本物理学会2009年秋季大会シンポジウム招待講演、2009年9月26日、熊本大学黒髪キャンパス、熊本市

〔図書〕(計3件)

- ①高田康民、岩波書店、岩波講座：計算科学第2巻「計算と物質」第8章、2012、pp. 221-267
- ②高田康民、シュプリンガー・ジャパン(後に丸善に移行)、「密度汎関数理論の発展とマテリアルデザインへの応用」(赤井久純、白井光雲編)2.4.1節「相補的研究としての多体論—多体摂動論」、2011、pp. 66-82
- ③高田康民、朝倉書店、多体問題特論(朝倉物理学大系第15巻)、2009、全399ページ

〔その他〕

ホームページ等

<http://takada.issp.u-tokyo.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高田 康民 (TAKADA YASUTAMI)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：00126103

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし