

平成 26 年 5 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23340095

研究課題名(和文) 超伝導転移温度の第一原理計算法の開発と応用

研究課題名(英文) Development and application of ab initio methods to calculate superconducting transition temperature

研究代表者

有田 亮太郎 (Arita, Ryotaro)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80332592

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,200,000円、(間接経費) 3,360,000円

研究成果の概要(和文)：第一原理的に超伝導転移温度を計算する方法論を開発・応用した。密度汎関数理論と強相関モデル計算を融合するアプローチについては、スピン軌道相互作用、電子格子相互作用の取り込みを行った。超伝導密度汎関数理論に基づくアプローチについては、プラズモン機構が取り扱えるような拡張を行った。開発した手法を鉄系超伝導体、層状窒化物超伝導体、重い電子系、炭素系超伝導体、高圧下リチウムなどの系に適用した。

研究成果の概要(英文)：We developed methods to calculate superconducting transition temperatures from first principles. As for the approach combining density functional theory and many-body methods, we formulated schemes taking account of the spin-orbit coupling and the electron-phonon coupling. For superconducting density functional theory, we developed a scheme for the plasmon mechanism. We applied these methods to iron-based superconductors, layered nitrides, heavy fermion systems, carbon-based superconductors, and elemental lithium under high pressures.

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：高温超伝導 第一原理計算 転移温度 ダウンフォールディング 超伝導密度汎関数理論

## 1. 研究開始当初の背景

超伝導という現象は基礎科学上最も興味深い現象のひとつであるが、応用への展開を考えた場合に注目される物理量のひとつはその転移温度である。しかしながら、非経験的、定量的に超伝導転移温度を議論する研究は必ずしも多くはない。実際、フォノンを媒介とする古典的な超伝導体を除けば、第一原理的理論手法の転移温度に対する予言能力は非常に限定されたものであるといわざるを得ない。たとえば、2006年に発見されたLaFePOは転移温度が数Kであるが、PとLaをそれぞれAsとNdに置換すれば転移温度が50Kを超えるまで上昇することが理論的に予言できなかったという事実は理論手法の限界を如実に物語っている。

本研究では、この現状を第一原理電子状態計算と強相関モデル計算を融合する方法と超伝導密度汎関数理論に基づく方法の二通りのアプローチで打開することを目指した。

第一のアプローチについて、我々は、研究開始時までに、第一原理電子状態計算から系の低エネルギーの物理を記述する有効モデルを構築する方法論開発(ab initio downfolding)に携わってきた。物質の低エネルギー電子状態をHubbard模型のような有効モデルで記述する試みについては半世紀以上もの歴史があるが、模型に含まれるパラメータの値を第一原理的に評価する方法については未解決な問題が多い。我々はHubbard Uなどの相互作用パラメータを評価する方法論の開発に数年来集中的に取り組み、遷移金属からはじめて鉄系超伝導体、ゼオライト系、分子導体へと応用を進めていた。一方、研究対象物質をより広範なものにするにはスピン軌道相互作用や電子格子相互作用の強さを低エネルギー有効モデルに取り込むことが重要な課題となる。

第二のアプローチは物質の超伝導の問題を密度汎関数理論の枠組みの中で直接取り扱うものである。研究開始当初、フォノンを媒介とする従来型超伝導体のためのフォーマリズムが定式化されていた。我々はこの先行研究に従って超伝導密度汎関数理論のコーディングを進め、研究開始時までにアルミニウムやニオブなどのフォノンを媒介とする標準的な超伝導体に対する予備計算が終了していた。

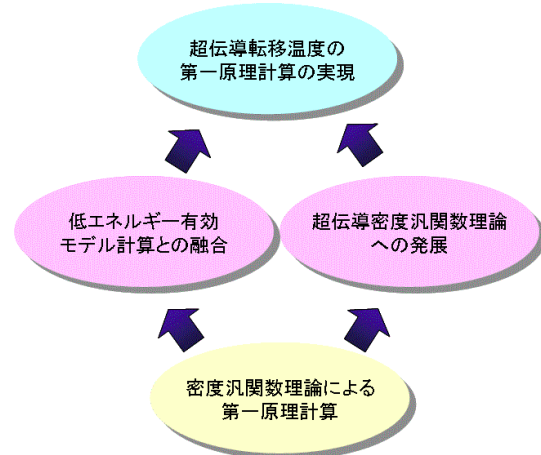
## 2. 研究の目的

第一原理的に超伝導転移温度を計算する方法論を開発・応用し、将来の(室温)超伝導体の物質設計の基礎とすることを目指した。方法論開発では第一原理電子状態計算と強相関モデル計算を融合するアプローチと、超伝導密度汎関数理論に基づくアプローチの二つに取り組んだ(図参照)。前者については、強相関モデルのパラメータの精密な評価方

法の開発および現実的で自由度の多い複雑な模型を効率的に解く方法論の開発も目的とした。

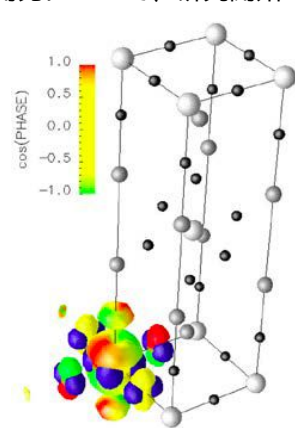
後者については、unconventionalな超伝導体を普遍的に取り扱うことのできる交換相関ポテンシャルを探索することを狙った。

開発した手法は鉄系酸化物、炭素系超伝導体、5d遷移金属酸化物や重い電子系などの超伝導体に適用した。



## 3. 研究の方法

密度汎関数理論と強相関モデル計算を融合するアプローチでは、まずスピン軌道相互作用を低エネルギー有効モデルにとりこむ方法論の開発を整備した。スピン軌道相互作用を含む系に対してワニエ関数を作るコード開発について、研究開始時においてすでに論



文発表を行っていたので(Comp. Phys. Commun. 181, 1888 (2010)),それをベースにした方法論開発と5d遷移金属酸化物、重い電子系への適用が課題となった(左図にワニエ関数の例としてSr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>の結果を示す。スピン軌道相互作用のためにワニエ関数は up spin と down spin の成分が入りまじったものとなる。) 図中では混成の具合を位相表示している。

電子格子相互作用については、密度汎関数摂動論を基礎に置く方法論の開発を行い、それを用いて鉄系超伝導体、フラーレン超伝導体など、電子格子相互作用が超伝導に非自明な影響を与えることが示唆されている超伝導体の解析を行った。

超伝導密度汎関数理論に基づくアプローチでは、非従来型機構を記述するフォーマリズムを作ることを目指した。超伝導は一般に

フォノン以外にもプラズモンやエキシトン、あるいはスピン揺らぎや軌道揺らぎなどを媒介として発現しうることが知られている。非従来型超伝導を記述する超伝導密度汎関数理論の第一歩として、プラズモンやエキシトン機構が記述できる交換相関ポテンシャルを構築し、これの適用をすすめることを計画した。

#### 4. 研究成果

(1) 密度汎関数理論と強相関モデル計算を融合するアプローチでは、スピン軌道相互作用と電子格子相互作用の取り込みを行った。

スピン軌道相互作用(相対論効果)については、開発された方法を用いて、銅酸化物と電子状態について類似性が指摘されている  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  と  $\text{Ba}_2\text{IrO}_4$  における金属絶縁体転移の性質を調べた。スピン軌道相互作用が強い  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  では、 $t_{2g}$  軌道のレベルは  $J=3/2$  と  $J=1/2$  の二つに分裂する。一つの Ir あたり 5 つの 5d 電子があるので、エネルギーの高い  $J=1/2$  のレベルが half-filling になることが期待される。 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の結晶構造は銅酸化物高温超伝導体の母物質  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  と同じであることから、銅酸化物高温超伝導体の  $J=1/2$  の analog になる可能性があり、注目が集まっている。特に、バンド幅のエネルギースケールはもとの  $t_{2g}$  のそれよりも小さくなるので、5d 電子の中間的な電子相関でもモット絶縁体となる可能性が議論されてきた。この系について、第一原理 downfolding の方法を用いて低エネルギー有効モデルを構築し、動的平均場理論によって解析した。その結果、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  では反強磁性の instability が系の絶縁化の必要条件であることがわかった。

さらに重い電子系の超伝導体  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  の解析も進めた。 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  は長い歴史を誇る典型的非従来型超伝導体のひとつであるが、長く超伝導ギャップ関数が d 波の対称性を持つと考えられてきた。一方、我々のアプローチでは電子状態の詳細が計算に反映される。その結果、ギャップ関数はループノードをもつ s 波であること、超伝導を媒介するのは磁気揺らぎではなく高次の 8 重極子であることなどがあきらかになった。

電子格子相互作用については、まず密度汎関数摂動論に基づく方法論の開発を行った。フォノンの分散や電子格子相互作用は原子の変位に対して自己無撞着ポテンシャルや全エネルギーがどのように変化するかを見積もることで評価できる。密度汎関数理論の枠組みでは、これらの量は原子の変位に対して電子密度がどのように応答するかを見積もることで計算できる。一方、格子の自由度を含む低エネルギー有効モデルを構築する際には、低エネルギー電子による遮蔽の効果の二重カウントをしないように注意深い取り扱いが必要である。この問題について、我々は低エネルギー電子が原子の変位が起こった

ときに遮蔽に参加しないように制限を加える方法論の開発を行った。これを制限密度汎関数摂動論と呼ぶ。

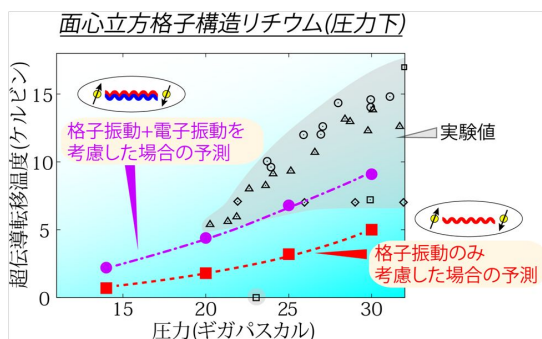
我々はこの新しく開発した手法を鉄系超伝導体とフラレン超伝導体に適用した。鉄系超伝導体については、その発現機構について、スピン揺らぎを想定するシナリオと軌道揺らぎを想定するシナリオが考えられている。後者について、どのように強い軌道揺らぎを実現するかについていくつかのメカニズムが考えられている。その中で一つの有力な可能性は電子格子相互作用を活用するものである。この問題について、これまで第一原理から格子の自由度を含む低エネルギー有効モデルが構築されてこなかったため定量的な議論が困難であった。我々の新しい方法論によると、電子格子相互作用は行列要素によっては最大で 0.1eV のオーダーとなり、電子間相互作用に比べて決して無視できる大きさではないことがわかった。しかしながら、軌道揺らぎに絡む行列要素については選択的に小さくなるので、電子格子相互作用が軌道揺らぎ超伝導の駆動力になることはありえないことが示された。

フラレン超伝導については、近年、Cs をドープした系の合成がなされ、相図中で超伝導相とモット絶縁相が隣接していることが明らかになっている。実際、これまで開発してきた方法で Hubbard U の値を見積もるとバンド幅より大きく、系は強相関領域にあることがわかった。一方、フォノンのエネルギースケールも 1000K 程度の大きさをもつため、運動エネルギーと電子相関と格子振動の三者がエネルギー的に拮抗しているといえる。このような状況において、2000 年代初頭にイタリアのグループによってフォノンが駆動する強相関超伝導の機構が提案された。このシナリオでは、準粒子は電子相関の効果によって非常に重くなると同時に、わずかに負のフント結合が働く。運動エネルギーのエネルギースケールはモット転移に近づけば近づくほど小さくなるが、これが負のフント結合と同程度の大きさになると、超伝導の不安定性が最も増強される。この機構が実験の相図を説明するものかどうかは格子の自由度を含む低エネルギー有効ハミルトニアンが第一原理的に導出されてこなかったためにこれまで定量的な検証ができなかった。そこで制限密度汎関数摂動論によって解析したところ、ヤーンテラー型の相互作用がわずかにフント結合を凌駕し、実効的に負のフント結合が実現することがわかった。このことにより、モット転移近傍のみに超伝導相があらわれるという実験と整合する結果がえられた。

(2) 超伝導密度汎関数理論の拡張  
超伝導密度汎関数理論は、2005 年にフォノン媒介とする超伝導体に対するフォーマリズムが定式化され、単純金属や  $\text{MgB}_2$  などの従

来型超伝導体に適用され、その転移温度が精密に再現されてきた。本研究では、この標準的な超伝導密度汎関数理論をより広範な物質群に適用し、方法論の適用限界を探ることから始めた。まず、遷移金属化合物としては銅酸化物、鉄系超伝導体について3番目に転移温度の高い層状窒化物超伝導体の計算を行った。層状窒化物超伝導体の母物質はバンド絶縁体であるが、層間にアルカリ金属を導入することで超伝導体となる。標準的な超伝導密度汎関数理論の計算を行ったところ、実験値の半分以下の転移温度しか得られなかった。この状況は鉛やニオブ、 $MgB_2$ などと本質的に異なるものであり、超伝導発現機構が標準的な Migdal Eliashberg 理論では説明できないことを示唆する。次いで同様の計算をフラーレン系についても行った。フラーレン系はフォノンのエネルギースケールが 1000K と高いため、フォノンが重要な役割を果たしていることが期待されるが、超伝導密度汎関数理論の計算を行うと転移温度は実験値の半分以下となった。この結果は、フラーレン系についても Migdal Eliashberg 理論を超える必要があることを示唆する。

以上の結果をふまえ、標準的な超伝導密度汎関数理論を拡張することを考えた。これまでの定式化では、電子状態がフェルミ面の上下で対称であること、遮蔽されたクーロン斥力には周波数依存性がないことが仮定されていた。そこでこれらの仮定をしない、より一般的なフォーマリズムを構築した。特に遮蔽されたクーロン斥力の周波数依存性を考慮することによって、超伝導のプラズモン機構やエキシトン機構を考慮することができるようになる。そこで新しいフォーマリズムを圧力下のリチウムに適用した。リチウムは常圧下では転移温度が 1mK より低い低温超伝導体であるが、数十 GPa の高圧をかけると転移温度が約 20K にまで上昇する。この高い転移温度は、従来の超伝導密度汎関数理論では再現できなかったが、新しいフォーマリズムではそれが可能となった。



## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 9 件)

Y. Nomura, K. Nakamura and R. Arita, Effect of electron-phonon interaction on orbital fluctuations in iron-based

superconductors, Phys. Rev. Lett. 112 027002-1~5 (2014)、査読あり、<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.027002>

R. Akashi and R. Arita, Nonempirical study of superconductivity in alkali-doped fullerenes based on density functional theory for superconductors, Phys. Rev. B, 88 054510-1~5 (2013)、査読あり、<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.054510>

R. Akashi and R. Arita, Development of density functional theory for plasmon-assisted superconducting state: Application to Lithium under high pressures, Phys. Rev. Lett., 112 057006-1~6 (2013). 査読あり、<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.057006>

R. Akashi and R. Arita, Density functional theory for superconductors with particle-hole asymmetric electronic structure, Phys. Rev. B 88 014514-1=5 (2013), 査読あり、<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.014514>

K. Nishiguchi, K. Kuroki, R. Arita, T. Oka and H. Aoki, Superconductivity assisted by interlayer pair hopping in multilayered cuprates, Phys. Rev. B, 88 014509-1~5 (2013), 査読あり、<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.014509>

Hideyuki Miyahara, Ryotaro Arita and Hiroaki Ikeda, Phys. Rev. B 87 045113-1~10, 査読あり、DOI: 10.1103/PhysRevB.87.045113

A. Toschi, R. Arita, P. Hansmann, G. Sangiovanni, and K. Held, Quantum dynamical screening of the local magnetic moment in Fe-based superconductors, Phys. Rev. B, 86 064411-1~9 (2012), 査読あり、DOI: 10.1103/PhysRevB.86.064411

Yusuke Nomura, Merzuk Kaltak, Kazuma Nakamura, Ciro Taranto, Shiro Sakai, Alessandro Toschi, Ryotaro Arita, Karsten Held, Georg Kresse, and Masatoshi Imada. Phys. Rev. B 86 085117-1~8 (2012), 査読あり、DOI: 10.1103/PhysRevB.86.085117

Ryosuke Akashi, Kazuma Nakamura, Ryotaro Arita and Masatoshi Imada, Phys. Rev. B 86 054513-1~16 (2012), 査読あり、

DOI: 10.1103/PhysRevB.86.054513

[学会発表](計 9 件)

R. Arita, First-principles study of the Mott transition and superconductivity in  $A_3C_{60}$ , RIKEN-APW joint workshop "Highlights in condensed matter physics", 2014 年 01 月 22 日 ~ 2014 年 01 月 24 日, Wako, Saitama, RIKEN

R. Arita, Superconducting density functional theory for doped band insulators, FIRST-QS2C workshop on emergent phenomena of correlated materials 2013 年 11 月 13 日 ~ 2013 年 11 月 16 日, Tokyo, Shinagawa Intercity Hall

R. Arita, Development of density functional theory for unconventional superconductors, Digital Design of Materials, 2013 年 09 月 27 日 ~ 2013 年 09 月 29 日, Boston, USA

R. Arita, Effect of electron-phonon interactions on orbital fluctuations in iron-based superconductors, Recent developments in Fe-based high-temperature superconductors, 2013 年 09 月 03 日 ~ 2013 年 09 月 06 日, New York, USA

R. Arita, Development of density functional theory for plasmon assisted superconductivity, The international conference on strongly correlated electron systems, 2013 年 08 月 05 日 ~ 2013 年 08 月 09 日, Tokyo, Univ. Tokyo

R. Arita, Density functional theory for plasmon-assisted superconductors, QS2C Theory Forum: International Symposium on Strongly Correlated Quantum Science, 2013 年 01 月 26 日 ~ 2013 年 01 月 29 日, Tokyo, Univ. Tokyo

R. Arita, SCDFT study of high  $T_c$  nitride superconductors, 25th International Symposium on Superconductivity, 2012 年 12 月 03 日 ~ 2012 年 12 月 05 日, Tokyo, Funabori Tower Hall

R. Arita, Density functional theory for superconductors and its application to layered nitride superconductors, Innovations in strongly correlated electronic systems: School and Workshop, 2012 年 08 月 06 日 ~ 2012 年 08 月 17 日, Italy, Trieste

R. Arita, LDA+DMFT study on the interplay between spin-orbit interaction and Coulomb correlation in  $Sr_2IrO_4$  and

$Ba_2IrO_4$ , International workshop on Dynamical Mean-Field Approach for Strongly Correlated Materials, 2012 年 09 月 25 日 ~ 2012 年 09 月 28 日, Germany, Dresden

[図書](計 0 件)

[産業財産権]  
出願状況(計 0 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 0 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

有田亮太郎 (Ryotaro ARITA)  
東京大学工学系研究科准教授  
研究者番号: 80332592

### (2) 研究分担者

中村和磨 (Kazuma NAKAMURA)  
九州工業大学工学系研究科准教授  
研究者番号: 60525236

池田浩章 (Hiroaki IKEDA)  
京都大学理学系研究科助教  
研究者番号: 90311737

是常隆 (Takashi Koretsune)  
東京工業大学理工学研究科助教  
研究者番号: 90391953

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: