

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K03442

研究課題名(和文) 第一原理計算に基づく多面的なアプローチによる超伝導物質探索

研究課題名(英文) Exploration of superconducting materials using first-principles calculations

研究代表者

是常 隆 (Koretsune, Takashi)

東北大学・理学研究科・准教授

研究者番号：90391953

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)：水素化合物超伝導体の超伝導転移温度を定量的に再現する技術の確立と物質探索を目指した研究を行った。中でも最も高い転移温度を持つ物質の1つであるLaH<sub>10</sub>の超伝導転移温度が、水素の量子ゆらぎに由来する量子効果によってはじめて説明できることを明らかにし、定量的に転移温度が再現できることを示した。また、室温超伝導の可能性が実験的に指摘された硫黄と炭素を含む水素化物についても研究を行い、既存のメカニズムでは、室温超伝導が説明できないことを明らかにした。これらの成果は、今後より高い転移温度を持つ物質を探索する上で欠かせない知見となると考えている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

転移温度が室温にせまる超伝導体の転移温度を、経験的なパラメータを一切用いず、基本方程式と結晶構造のみに立脚して定量的に説明できることを示したこと、また、そこでは水素の量子効果が重要な役割を果たしていることを示したことは、今後の水素化合物超伝導体探索において欠かせない知見である。本手法は従来型の超伝導体であれば他の超伝導体にも適用可能であり、今後、様々な超伝導体探索に適用が期待される。

研究成果の概要(英文)：We have conducted research to establish a technique to reproduce superconducting transition temperatures of hydrogen compounds and to explore new superconducting materials. We found that the superconducting transition temperature of LaH<sub>10</sub> can be explained by quantum effects originating from the quantum fluctuation of hydrogen, and showed that the transition temperature can be reproduced quantitatively. We also studied hydrides containing sulfur and carbon, which were experimentally pointed out as possible room-temperature superconductors, and clarified that the room-temperature superconductivity cannot be explained by the conventional mechanism. We believe that these results will be indispensable knowledge in the exploration of new superconducting materials with higher transition temperatures.

研究分野：物性理論

キーワード：超伝導 第一原理計算 物質探索

## 1. 研究開始当初の背景

第一原理計算と呼ばれる、モデルパラメータに依存しない、物質構造のみを出発点とした計算による新しい物質の探索、設計は理論計算物理の大きな目標の1つである。なかでも新しい超伝導体の探索は極めて興味深いテーマであるが、その定量的な予言の難しさから、長年、新しい超伝導体は実験的に発見されることがほとんどであった。一方、近年、水素化合物を高圧下で金属化させることによって高い超伝導転移温度が得られるとの期待のもと、理論的な物質の提案がなされるようになり、2014年には、理論的な予言に基づいて転移温度 200K を超える硫化水素の超伝導が実験的に報告された。これは当時最高の転移温度を持つ物質の発見であり、理論主導の物質設計の可能性を大きく印象づけた研究といえる。このころから、構造探査手法の発展もあり、水素化合物超伝導体の理論予言が広範囲にわたって行われるようになってきた。

一方、転移温度を理論的に計算する手法としては、McMillan-Allen-Dynes の式と呼ばれる式を用いる手法が主流であり、今も基本的にはこの手法が用いられている。しかし、この手法は電子状態や電子格子相互作用は第一原理的に計算するものの、クーロン相互作用の寄与をパラメータ化してしまうため、完全に第一原理的ではない。従って、理論的な予言はあくまで転移温度が大きい物質の候補を挙げるような計算となる。完全に第一原理的に計算する手法としては、2005年に提案された超伝導密度汎関数理論に基づく手法があるものの、その適用例は限られている状況であった。そんななか、我々は Eliashberg 方程式に基づき、クーロン相互作用を含めて全て第一原理的に転移温度を決定する手法を開発し、2016年に硫化水素の超伝導へ適用を行った。この手法は、グリーン関数に基づいた方程式を利用するため、様々な効果を取り込んだ計算が可能であり、実際、電子格子相互作用によるバンドの変化やフォノンの非調和性を取り込んだ計算を行うことで、精度よく実験を説明できることが明らかになった。

## 2. 研究の目的

以上のような背景のなか、我々は超伝導体の転移温度を計算する手法の高精度化、ハイスループット化などを通して、完全に第一原理的な手法に基づいた超伝導体の探索を行うことを目的とした。なかでも研究を開始してすぐの 2018 年に  $\text{LaH}_{10}$  において転移温度 250K の超伝導が発見されたことから、この超伝導体を Eliashberg 方程式に基づく手法を用いて定量的に理解し、その知見を水素化合物の超伝導体探索に生かすことをまず第一の目的とした。次に、この Eliashberg 方程式に基づく手法を様々な物質へ適用していくことで、この手法の妥当性の検証を行うこと、また、適用範囲を広げるための高速化を行うことを目指した。他にも、実験的には  $\text{LaH}_{10}$  以降も水素化合物の超伝導体の報告が続いているため、それらの理論的な理解や、それらの結果をもとに超伝導物質探索へと繋げることを目的とした。

## 3. 研究の方法

まず、Eliashberg 方程式に基づく手法を  $\text{LaH}_{10}$  に適用した。この物質では、理論的には対称性の高い立方晶の構造で高い転移温度が予想されるものの、この構造は 250GPa 以上の高圧でしか実現しないという計算結果があり、実験で超伝導が観測される圧力(およそ 200GPa)とは整合しない。そこで、我々は、水素の量子効果を取り込んだ計算を行い、それらによって立方晶の構造が安定化する可能性や、超伝導転移温度がどう説明できるかを調べた。

また、この手法を転移温度が低い物質へ適用するための手法開発も行った。この手法は温度グリーン関数を用いた計算になっており、低温になるほど計算コストが増大する。一方、近年、虚時間方向のグリーン関数の振る舞いをスパースモデリングによって情報量を落として計算する手法が開発されていたため、それを適用することによって、計算コストの削減をはかった。さらに、本手法の適用範囲を合金系にも拡大するために、コヒーレントポテンシャル近似と呼ばれる計算手法の実装も行った。

## 4. 研究成果

### (1) LaH<sub>10</sub>の超伝導と量子効果

まず、LaH<sub>10</sub>の構造について、水素の量子効果まで取り込んで構造の安定性を調べる計算を行った。その結果、対称性の高い立方晶の構造が高圧だけでなく200GPa程度の低い圧力でも安定化することが分かった。これは、対称性の低い古典的な局所安定構造より、対称性の高い構造の方が、量子効果によって安定化しやすいことを示している。そこで、この対称性の高い相に対してEliashberg方程式を用いた第一原理超伝導転移温度計算を行うと、実験的な転移温度を定量的に再現できることが分かった(図1)。この転移温度計算では、フォノンの非調和効果を取り込んだ計算を行っており、水素の量子効果が結晶構造と超伝導転移温度両方において重要であることが明らかになった。一般に、対称性の高い相の方が転移温度が高いことが多いため、この結果は、今後、高い転移温度を持つ水素化合物の超伝導体を探索する際には、水素の量子効果を考えることが極めて重要であることを示唆している。

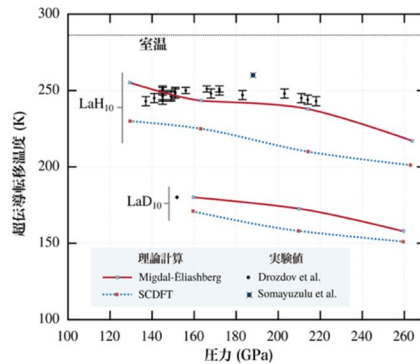


図1 LaH<sub>10</sub>の超伝導転移温度

### (2) Eliashberg方程式を用いた超伝導転移温度計算の高速化

Eliashberg方程式を用いた手法を転移温度が低い物質にも適用するため、虚時間方向の情報を圧縮するIR基底と呼ばれる手法を組み込んだ実装を行った。この計算の高速化により、バンド幅程度のエネルギースケールでクーロン相互作用の効果を考慮しつつ数K程度の転移温度を完全に第一原理的に計算することが可能になった。さらにそのプログラムを検証するため、転移温度が9KのNbに適用して、ベンチマーク計算を行った。その結果、おおむね実験を再現する転移温度が得られることが分かった。これによりEliashberg方程式に基づく第一原理超伝導転移温度計算の適用範囲が大幅に広がり、様々な物質の計算が可能となったといえ、今後ハイスループット計算に基づく網羅的な物質探索などにも繋がることを期待される。

### (3) 硫化水素に炭素をドーブした物質における超伝導転移温度

2020年に硫化水素に炭素をドーブすることで転移温度が室温程度まで上昇するという実験の報告があったため、その検証として、硫化水素に炭素を導入することで生成しうる物質の理論的な探索とそれらの物質における転移温度の計算を行った。その結果、硫化水素の200Kの超伝導はこの近傍の物質ではほぼ最高の転移温度であり室温程度まで転移温度が上昇するという実験は、既存の理論の範囲では説明が難しいことが分かった。これは、実験を理解するためには更なる詳細な検証が必要であることを意味している。

### (4) ワニエ関数を用いたコヒーレントポテンシャル近似の実装

合金系などを対象とするため、コヒーレントポテンシャル近似の実装を行った。コヒーレントポテンシャル近似の第一原理的な実装はKKR法と呼ばれる手法で行われているものの、電子格子相互作用を計算するコードでは汎用的な実装がない。これは、一般的な第一原理計算コードでは、KKR法と異なり、一原子の寄与を抜き出すのは自明ではないからである。そこで、様々な第一原理計算コードで利用可能なワニエ関数をベースに、適切な近似のもとコヒーレントポテンシャル近似の計算を行う手法を開発して実装を行った。その結果を単純な系で検証したところ、KKR法の計算結果をおおむね再現できることが分かった。Eliashberg方程式を用いる手法はグリーン関数を利用するため、コヒーレントポテンシャル近似で得られるグリーン関数をそのまま利用することができる。従って、本手法により、今後、合金系などでも高精度の超伝導転移温度計算が可能となることを期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Wang Tianchun, Hirayama Motoaki, Nomoto Takuya, Koretsune Takashi, Arita Ryotaro, Flores-Livas Jose	4. 巻 104
2. 論文標題 Absence of conventional room-temperature superconductivity at high pressure in carbon-doped H3S	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 064510-1 - 6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.104.064510	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Ito Naohiro, Nomoto Takuya, Kobayashi Koji, Mankovsky Sergiy, Nomura Kentaro, Arita Ryotaro, Ebert Hubert, Koretsune Takashi	4. 巻 105
2. 論文標題 Wannier-based implementation of the coherent potential approximation with applications to Fe-based transition metal alloys	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 125136-1 - 10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.105.125136	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 只野央将、是常 隆、有田亮太郎	4. 巻 55
2. 論文標題 原子核の量子ゆらぎが支える高圧下LaH10の高温超伝導	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 固体物理	6. 最初と最後の頁 425-434
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tianchun Wang, Takuya Nomoto, Yusuke Nomura, Hiroshi Shinaoka, Junya Otsuki, T. Koretsune, and Ryotaro Arita	4. 巻 102
2. 論文標題 Efficient ab initio Migdal-Eliashberg calculation considering the retardation effect in phonon-mediated superconductors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 134503-1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.102.134503	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Errea Ion, Belli Francesco, Monacelli Lorenzo, Sanna Antonio, Koretsune Takashi, Tadano Terumasa, Bianco Raffaello, Calandra Matteo, Arita Ryotaro, Mauri Francesco, Flores-Livas Jose	4. 巻 578
2. 論文標題 Quantum crystal structure in the 250-kelvin superconducting lanthanum hydride	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature	6. 最初と最後の頁 66 ~ 69
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41586-020-1955-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Pizzi Giovanni et al	4. 巻 32
2. 論文標題 Wannier90 as a community code: new features and applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 165902 ~ 165902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/ab51ff	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Nomoto T., Kawamura M., Koretsune T., Arita R., Machida T., Hanaguri T., Kriener M., Taguchi Y., Tokura Y.	4. 巻 101
2. 論文標題 Microscopic characterization of the superconducting gap function in Sn <sub>1-x</sub> In <sub>x</sub> Te	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 014505-1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.014505	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kriener M., Kamitani M., Koretsune T., Arita R., Taguchi Y., Tokura Y.	4. 巻 2
2. 論文標題 Tailoring band structure and band filling in a simple cubic (IV, III)-VI superconductor	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 044802-1 ~ 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.2.044802	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Aizawa Hirohito, Koretsune Takashi, Kuroki Kazuhiko, Seo Hitoshi	4. 巻 87
2. 論文標題 Electronic Structure Calculation and Superconductivity in $\text{-(BETS)}_2\text{GaCl}_4$	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 093701 ~ 093701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.87.093701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件(うち招待講演 1件/うち国際学会 0件)

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

ほぼ室温超伝導を示す高圧下ランタン水素は量子固体だった <a href="https://www.sci.tohoku.ac.jp/news/20200206-10924.html">https://www.sci.tohoku.ac.jp/news/20200206-10924.html</a> 日経サイエンス2020年8月号「新たな有力候補 超高压の量子固体」 <a href="https://www.nikkei-science.com/202008_066.html">https://www.nikkei-science.com/202008_066.html</a>
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------