

大規模シミュレーションによる炭素系超伝導体の研究 Study of Carbon-based Superconductor using Large Scale Simulation

財団法人高度情報科学技術研究機構
計算科学技術部

中村 賢、手島 正吾、飯塚 幹夫、中村 壽

高温超伝導体での超伝導の発現機構として、立木らは格子振動による強い電荷揺らぎを通して電子間相互作用が斥力から引力へ変わるという理論^[1]を提出し、最近の中性子散乱や高輝度角度分解光電子分光の実験結果の説明に成功している。彼らの理論は酸化物超伝導体だけではなく、近年注目を浴びているホウ素ドーパされたダイヤモンド超伝導体にも適用できる。そこでわれわれは立木らの理論を基に微視的な立場から超伝導理論を構築し、大規模シミュレーションによるダイヤモンド超伝導体の研究を行った。その結果、電子と格子の強い相互作用によって電子間に引力が働き超伝導現象が発生することがわかった。

1. はじめに

超伝導現象は、1911年にカマリン・オネスにより水銀 (Hg) の電気抵抗が絶対温度4.2K付近で急激に消失する現象として発見された。この抵抗が消失する温度、すなわち、超伝導現象が発現する温度は臨界温度と呼ばれ、通常 T_c と書かれる。その後、鉛(Pb)のドーナツ型リングを超伝導状態に保てば、1年後でもまったく減衰しないことが確かめられた。超伝導現象は「直流電気抵抗の消失」、「マイスナー・オクセンフェルト効果、あるいは単にマイスナー効果」、「ジョセフソン効果」の3つの性質によって特徴付けられる。この3つの性質を利用して他の材料では実現することができない様々な応用が可能となる。実際に使われている例として、電気抵抗ゼロの応用（超伝導電磁石、トカマク型核融合炉、磁気浮上式鉄道）、マイスナー効果の応用（磁気シールド、ベアリング）、ジョセフソン効果の応用（生体磁気計測、電波天文台、テラヘルツ能動素子）、などがある。

しかし、超伝導現象が低温でしか起こらないことが広範な実用化への妨げとなっていた。1986年の銅酸化物超伝導体の発見およびそれに続く研究により、超伝導臨界温度はそれまでの23Kからいきなり135Kにまで上昇し、液体窒素(77K)を使った実用化が視野に入り、エネルギー、資源、環境などの現在の社会が抱えている問題を解決できる有効な手段として期待されるようになった。しかし、135Kの T_c では応用も広げるためにはまだ不十分である。超伝導応用の裾野を広げる最大の起爆剤は、 T_c を室温にまで上げることである。室温超伝導は核融合と並んで21世紀に達成すべき最も重要な課題である。今後さらに T_c を上げるためには、新しい超伝導機構を発見することが不可欠であり、電子と格子の強い相互作用を正確にモデル化し解析することが必要である。しかし、理論解析は不可能でありシミュレーションが必要になるが、そのシミュレーションは従来の超伝導理論のシミュレーションよりもはるかに大規模なシ

ミュレーションとなる。このような背景のもと、われわれは、電子と格子が強く結合したモデルの大規模シミュレーションの研究を行っている。本稿では、その一例として、炭素系超伝導体の大規模シミュレーションによる研究を紹介する。

2. 超伝導発現機構

高温超伝導が発見される以前の超伝導はBCS機構によりほぼその機構が解明されていた。これに対し、高温超伝導の機構に関しては、多数の実験的、理論的研究や実用化の開発にも関わらず現在でも全貌は解明されていない。以下でBCS機構とともに、あわせて、最近注目されているスピンゆらぎ機構について簡単に紹介する。

2-1 BCS機構

超伝導現象を解明すべく、さまざまな研究がなされ、発見から46年後の1957年、ついにバーディーン、クーパー、シュリーファーによって基本理論が完成した。3人の頭文字をとってBCS理論と呼ばれるこの理論は、固体物理学の金字塔の一つとも言われるほどの画期的な理論であり、現在でもその輝きをまったく失っていない。BCS理論は次の2つの考え方を基礎においている。

- (a) 超伝導状態はクーパー対と呼ばれる電子対のボーズ凝縮した状態である。
- (b) クーパー対ができるためには電子間にある種の引力が働かねばならず、その引力は格子振動により誘起される。

このことは直感的に次のような理解ができる。電子（負電荷）は格子（正電荷）が並んでいる間をすばやく通り抜ける。格子はこの電子にひきつけられ、わずかだが格子が歪む。格子の運動は電子の運動に比べて遅いので、この電子が飛び去った後に正に帯電した領域が少しの間できる。その間に他の電子がその付近を通れば、この領域に引き込まれることにな

る。結果として、2つの電子の間には間接的にはあるものの、引力が働くことになる。

2-2 スピンゆらぎ機構

高温超伝導体でもクーパー対が形成されていることは、磁束の量子化やシャピロステップの観測で、早い時期に実証された。したがって、高温超伝導も従来の超伝導と同じくクーパー対のボーズ凝縮と理解できる。BCS機構と異なっているのはクーパー対を形成する引力の起源について新しい過程を考えているところである。

まず、電子間のクーロン相互作用による斥力が遮蔽効果により短距離のみで重要となっているものとする。このような場合、空間的に電子のスピン密度が一様ではなくなり、スピンゆらぎが発生する。これは空間的のみならず時間的にも揺らいでいる。高温から温度を下げていったとき、ある温度でスピンゆらぎが発散すると磁性が出現する。

高温超伝導体は反強磁性体にキャリアをドーピングすることによって得られるので、磁性は出現していないが、高温超伝導体では反強磁性スピンゆらぎが発達していると考えられる。反強磁性スピンゆらぎの場合には、ある距離はなれて反対向きのスピンをもつ電子が集まりやすくなる。その結果、スピンの向きに依存した引力が電子間に生ずる。

BCS機構では格子振動が引力の原因であったが、スピンゆらぎでは格子が動かなくても引力が生ずる。このようにスピンゆらぎ機構に基づく超伝導理論では、格子の運動を考慮しない、電子の運動だけに注目した研究が行われている。

3. 超伝導材料探索の歴史

20世紀の超伝導材料探索の歴史を振り返ってみると、初期に調べられた材料のほとんどが単体の金属で、元素超伝導であるが、その後、遷移金属元素・合金・金属間化合物、炭化物、窒化物、有機物、分子性結晶などで超

伝導物質が発見されている。以下では超伝導体を年代順に簡単に紹介する。

(a) 大きな格子変形:低融点重金属 (Hg、Pb、Sn 等)

カマリン・オネスによって超伝導現象が発見された直後は、低融点の柔らかい金属に限定して行われていた。この探索指針は、当時は、経験的に導かれたものであったと考えられる。格子が変形しやすく、強い電子・格子相互作用が期待されるので、BCS機構によると高い T_c が期待できる。

(b) 高い電子状態密度:遷移金属元素・合金・金属間化合物 (Nb、NbN、Nb₃Sn 等)

1930年台から1986年までの探索指針は「フェルミレベルの電子状態密度を高める」であった。BCS機構によると、多くの電子がクーパー対形成するほど高い T_c に有利だからである。

(c) スピンゆらぎ機構

高温超伝導体はBCS機構から推定される T_c の上限、いわゆるBCSの壁をはるかに凌ぐ T_c を持つことから、高温超伝導の発現機構として、従来の電子格子相互作用とは異質のスピンゆらぎを媒介とするクーパー対が提唱され、1987年から今日まで「反強磁性絶縁体にキャリアを注入する」という指針の下に材料探索が行われた。しかし、この指針に沿った明確な成功例もこれまでにない。

(d) 高周波格子振動:軽元素化合物(MgB₂、C₆₀)

高温超伝導体発見以降、BCSの壁を越える超伝導体が数々見出されてきている。たとえば、アルカリ元素を注入したフラーレンC₆₀ ($T_c \sim 30\text{K}$)、MgB₂ ($T_c \sim 40\text{K}$)があげられる。BCS機構によると、電子間に働く引力の大きさが変化しなければ、 T_c はペアリングを媒介する格子振動の振動数に比例する。軽元素では引力の大きさを保ったままで格子振動の振動数を大きくできる。この理由から軽元素は

高い T_c に有利である。

4. 新しい超伝導機構

このように、過去100年間、超伝導材料の T_c は探索指針の転換とともに向上してきており、室温超伝導達成のためには、新しい超伝導理論に基づいた室温超伝導物質の探索が必要である。高温超伝導が発見される以前の超伝導体では、電子・格子相互作用により電子間に引力が働き、それによって超伝導現象が発生するという機構で説明されてきた。

一方、銅酸化物はBCSの壁をはるかに凌ぐ T_c を持つことから、高温超伝導発現機構として、従来の電子・格子相互作用とは異質のスピンを媒介とする理論が注目されている。

しかしながら、最近の中性子散乱やSpring 8の測定結果によると、高温超伝導体にホールをドープすると格子振動の分散はある波長のところで大きな変化を受けている。これはホールと格子の間に強い相互作用が働いていることを示している。従来の電子・格子相互作用の取り扱いでは格子変位が小さく、電子・格子結合が線形なうえに調和近似が有効であると仮定している。ところが高温超伝導体の場合は、格子振動の非調和性や電子・格子結合の非線形性が重要になるとの報告がある。すなわち、強い電子・格子相互作用を含む新しい高温超伝導の発現機構に関する研究が必要である。

このような状況を鑑みると、強い電子・格子相互作用を含め解析するために、電子と格子の運動をともに含んだハミルトニアンで記述される系を出来るだけ正確に解くことが、高温超伝導の発現機構の解明のみならず、超伝導物質探索の近道と考えられる。このためには、強い電子・格子相互作用による電荷ゆらぎをシミュレーションすればよい。この理論に基づいた物質探索には、数千個以上の原子を対象にした量子力学的な大規模シミュレーションが不可欠で、その実現には大規模で高性能なスーパーコンピューターが必要になる。

5. シミュレーション・コード

そこでわれわれは、地球シミュレータを利用した大規模シミュレーションによる室温超伝導体の探索を目的として、次の3つのコードを開発した。(a)強結合分子動力学シミュレーションのためにPVCRTMD(Parallel Vector Carbon Recursion Technique Molecular Dynamics)、(b)電子間の有効相互作用解析のためにLSDRF (Large Scale Dielectric Response Function)、(c)超伝導転移温度解析のためにDEES(Dyson-Eliashberg Equation Solver)。

以下でそれぞれのコードの内容を簡単に紹介する。

(a) PVCRTMD

PVCRTMDは、有限温度の大規模分子動力学シミュレーション向けに開発され、炭素原子から成る系に特化したコードである。対象にしている系の電子状態が強結合ハミルトニアンから計算されるので、原子間力の量子力学的多体効果が自然な形で考慮される。PVCRTMDコードを使用すると、様々な状況下にある炭素原子の時間発展を得ることができる。

PVCRTMDコードの特徴は地球シミュレータ上で最適化されていることである。例として、図1に地球シミュレータの130のノード(1040PEs)での性能を示す。地球シミュレータ上で130ノードを使用した場合の理論ピーク性能の58パーセントという高い性能が出ている。

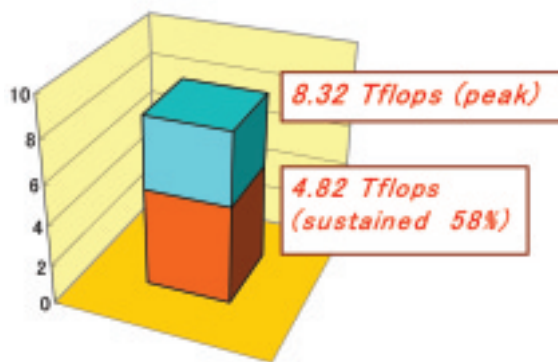


図1 炭素原子の数が4096個のときのPVCRTMDコードの性能

(b) LSDRF

格子変位が小さいことが、固体の示す電気的、熱的、および超伝導の特性を決定する際に調和近似が有効であることを保証する。しかしながら、非常に軽い原子が重要であったり、あるいは調和的な復元力が非常に小さいとき、非調和効果が重要になる可能性がある。また、非調和な運動によりイオン振幅が大きい格子を取り扱うとき、線形な電子・格子結合だけでなく、非線形な電子・格子電子格子も考慮に入れることが必要になる。

これらの効果を定量的に議論するためには、格子振動の非調和性と電子・格子結合の非線形性を同時に扱うのが望ましい。しかしながら、これらの効果を同等に理論に取り入れた研究はこれまで行われていない。そこで強結合分子動力学シミュレーションを線形応

$$\begin{aligned} & \Pi_{L_1, L_2}(\mathbf{q}, i\nu_m) \\ &= \Pi_{L_1, L_2}^{\text{el}}(\mathbf{q}, i\nu_m) + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I_{L_1, L_2}^{\text{ph}}(\mathbf{q}, \omega)}{i\nu_m - \omega} d\omega \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} & I_{L_1, L_2}^{\text{ph}}(\mathbf{q}, \omega) \\ &= \frac{\beta\omega}{2N_a\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta\rho_{L_1}^{\text{ph}}(\mathbf{q}, t) \delta\rho_{L_2}^{\text{ph}}(-\mathbf{q}, 0) \rangle e^{i\omega t} dt \end{aligned} \quad (2)$$

答理論と結合することによって、誘電応答関数を非摂動的に計算する手法を確立し (式(1)と(2)を参照)、その実行のためにLSDRFコードを開発した。

ここで $L = (s, \xi)$ であり、 s は単位胞内での原子の位置、 ξ は原子軌道を表す。また式(2)で、 β は温度の逆数、 Na は対象にしている系での単位胞の数、 $\delta \rho^{\text{ph}}$ は格子振動によって誘起された電子の電荷密度のフーリエ変換を表す。 I^{ph} にはクーロン相互作用が含まれているが、BCS機構では I^{ph} でのクーロン相互作用の効果を無視する。他方、スピンゆらぎ機構では、 I^{ph} を無視して II を II^{el} で近似して II^{el} の部分のみを考慮する。このようにBCS機構もスピンゆらぎ機構もどちらも、われわれの定式化の特殊な場合に相当しており、これによって広範囲に及ぶ超伝導物質の探索が可能になる。

LSDRFコードでは強相関電子系を扱えるようにするために、乱雑位相近似の範囲内で II^{el} の計算を行う。すなわち、 V を裸のクーロン相互作用、 $II^{\text{el}(0)}$ をクーロン相互作用がないときの電荷密度のゆらぎだとすると、 II^{el} は次式の(3)で定義される。

(c) DEES

われわれは炭素系物質での超伝導の観点から、PVCRTMDコードとLSDRFコードを実行して得られたミュレーションの結果を用いて T_c とギャップ対称性を求める計算コード (DEES) を開発した。転移温度 T_c 以下の電子状態は、ダイソン方程式とエリアシュベルグ方程式を解くことによって決定される。ファインマン図形の言語で言えば、正常グリーン関数は同じ方向の2つの矢で表され、異常グリーン関数は外に向いた2つの矢で表される。図2の(a)と(b)がそれぞれダイソン方程式とエリアシュベルグ方程式をあたえる。

$$\begin{aligned}
 & II_{L_1, L_2}^{\text{el}}(\mathbf{q}, i\nu_m) \\
 &= II_{L_1, L_2}^{\text{el}(0)}(\mathbf{q}, i\nu_m) \\
 &+ \sum_{L_3, L_4} II_{L_1, L_3}^{\text{el}(0)}(\mathbf{q}, i\nu_m) V_{L_3, L_4}(\mathbf{q}) II_{L_4, L_2}^{\text{el}}(\mathbf{q}, i\nu_m) \quad (3)
 \end{aligned}$$

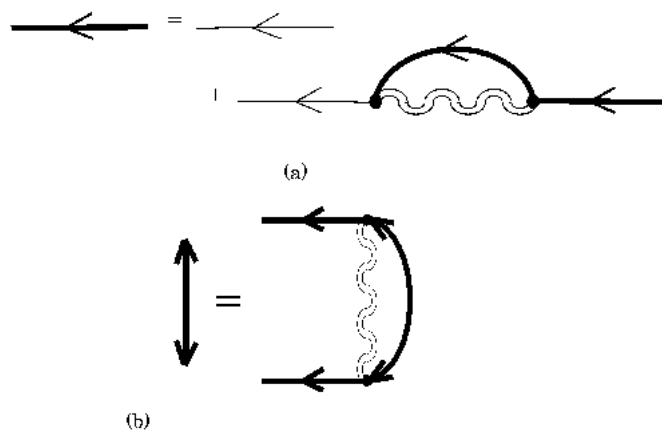


図2 (a) 正常グリーン関数に対するダイソン方程式。
 (b) 線形化されたエリアシュベルグ方程式。
 波線は電子間の有効相互作用を示す。

$$\begin{aligned}
 & V_{L_1, L_2}^{\text{eff}}(\mathbf{q}, i\nu_m) \\
 &= V_{L_1, L_2}(\mathbf{q}) \\
 &+ \sum_{L_3 L_4} V_{L_1, L_3}(\mathbf{q}) \Pi_{L_3, L_4}(\mathbf{q}, i\nu_m) V_{L_4, L_2}(\mathbf{q})
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

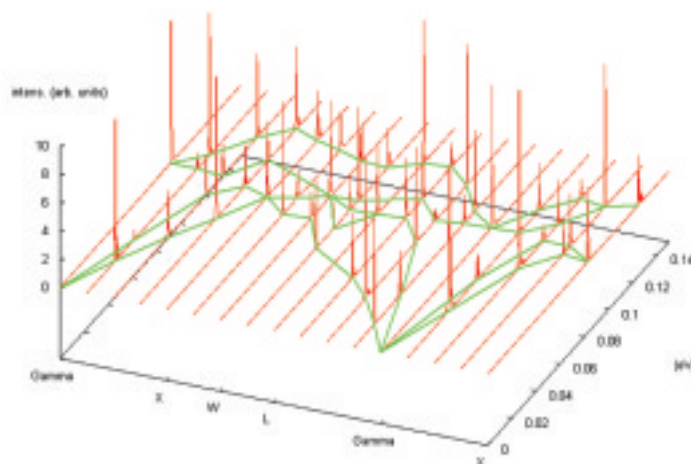


図3 計算されたフォノンのスペクトル状態密度（ホウ素濃度3%）ピーク的位置は運動量-振動数面上に実線で示す。

電子間の有効相互作用は誘電応答関数で割られた裸のクーロン相互作用で定義される。

転移温度 T_c を求めるために、線形化されたエリアシュベルグ方程式の左辺に λ をかけ、 $\lambda X=MX$ を解くことをする。すなわち固有値問題に帰着する。ここでベクトル X はギャップ関数に対応し、行列 M は1粒子グリーン関数と有効相互作用の関数になっている。すると T_c はカーネル M の最も大きい固有値 λ_{\max} 値が1を交差する温度として決定される（図4を参照）。またこのような計算では、 λ_{\max} の大きさが超伝導転移までの距離を表すと解釈することができる。

6. シミュレーション結果

電子ドーピングされた C_{60} でおよそ $T_c=40K$ の超伝導が発見され、新しい種類の超伝導体の代表として大いに注目されている。最近、

ホウ素でドーピングされたダイヤモンドと CaC_6 が超伝導性を示すことが報告された。そしてごく最近、完全終端多層カーボンナノチューブが $T_c=12K$ の超伝導を発現させることが実証された。これらの発見は炭素系物質で高温超伝導体が存在する可能性を示唆している。

そこでわれわれは、ホウ素ドーピングされたダイヤモンドを対象に、地球シミュレータを用いた大規模シミュレーションを実施した。PVCRTMDコードを使用すると、様々な状況下にある炭素原子の時間発展を得ることができる。炭素原子の平衡点からの変位の相関関数からフォノンのスペクトル状態密度を求めることができる。フォノンのスペクトル状態密度のピーク位置は中性子散乱やSpring 8により測定でき、図3は実験結果から予想されるものに近い結果になっている。

次にLSDRFコードとDEESコードを使用してシミュレーションした結果を図4に示す。

図4を見ると、電子による電荷ゆらぎのみを考慮した場合は、 λ_{\max} の大きさが低温でも発達していないので、電子による電荷ゆらぎのみでは超伝導転移が生じないことがわかる。

次に図4をもとにホウ素のホール濃度と転移温度の関係を描くと図5のようになる。 T_c はホール濃度の増加に比例して上昇しており、今後、3%を超えてホール濃度を増やしたときの T_c の変化を系統的に調べることは興味深い課題である。

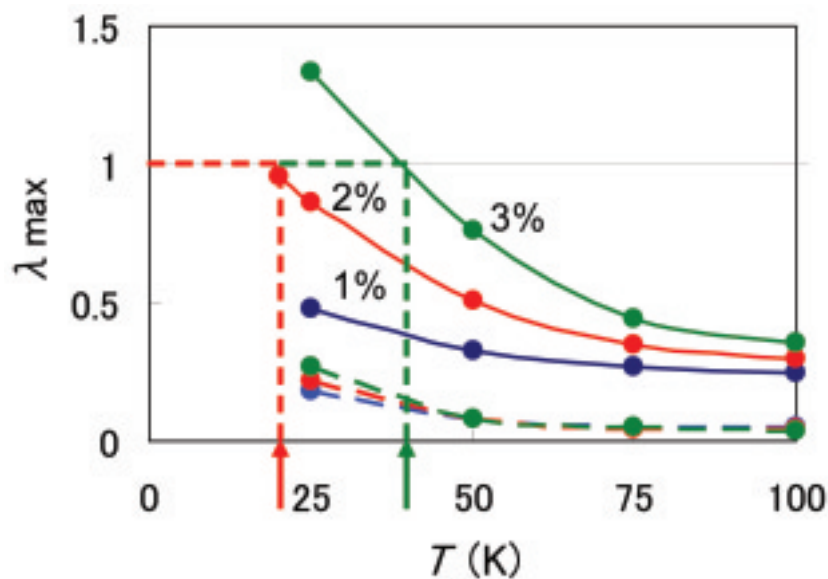


図4 線化されたエリアシュベルグ方程式の固有値の温度依存性。実線は電子による電荷ゆらぎと格子による電荷ゆらぎをともに考慮した場合。破線は電子による電荷ゆらぎのみを考慮した場合。

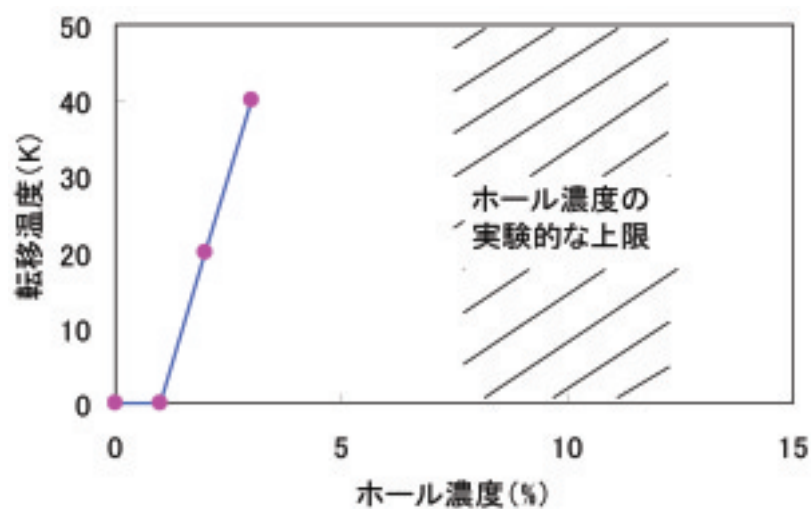


図5 ホウ素のホール濃度と転移温度の関係

7. 結 言

BCS理論やスピンゆらぎ理論とは異なる新しい超伝導理論を微視的なモデルに基づいて定式化した。BCS機構ではクーロン相互作用は引力を弱める働きをし、スピンゆらぎ機構ではクーロン相互作用の長距離部分は遮蔽されてしまい物性に効かないものとしている。ところが、われわれの超伝導機構ではクーロン相互作用の長距離部分こそが超伝導を発現させる上で最も重要な働きをしている。高温超伝導体やホウ素ドーパされたダイヤモンドなどは絶縁体に近いため、クーロン相互作用の遮蔽が不十分であり、クーロン相互作用の長距離部分を考慮した計算が必要になると思われる。

われわれの理論の応用例として、ホウ素ドーパされたダイヤモンドを対象に、地球シミュレータを用いた大規模シミュレーションを実施し、さまざまなホウ素濃度に対して T_c の推定を行った。その結果、電子と格子の強い相互作用によって電荷ゆらぎが増大し、それによって電子間に引力が働き超伝導現象が発生することを、微視的な立場から初めて計算してみせた。そして、もしダイヤモンドにホウ素を理想的に3%ドーパできたならば、理論的にはダイヤモンド超伝導体の T_c は絶対温度で40度くらいまで上がる可能性があるとの結果を得た。

一方、実験による超伝導転移温度はシミュレーションから推定される転移温度よりも低い結果になっている。しかし最近の精密測定により、作製した試料に水素が混入していることが判明しており、この水素が原因で T_c が

低下している可能性が考えられる。現在、試料から水素を取り除き、より高い転移温度をもつダイヤモンド超伝導体の作製に向けた研究が進められている。

われわれの開発したシミュレーション・コードの適用範囲は、現在のところ炭素系物質に限られているが、われわれの超伝導理論は物質によらない一般的なものである。したがって、炭素以外の物質を含んだタイトバインディング分子動力学シミュレーションが可能になれば、シミュレーション・コードの適用範囲は広がり、高温超伝導の発現機構の解明や室温超伝導の探索におおいに役立つことになるだろう。これはわれわれが取り組まなければならない大きな課題である。

今後、電子相関をさらに正確に取り入れることに加えて、第一原理計算による構造安定性まで考慮したダイヤモンド超伝導体の T_c のシミュレーションの研究開発を推し進め、ダイヤモンド超伝導研究の一助となるような成果を出していきたい。さらに、より高い T_c を得る超伝導機構の解明に向けた大規模シミュレーションの研究を進めていきたい。

8. 謝 辞

本研究は海洋研究開発機構の地球シミュレータで行った。また、本研究の遂行にあたり、立木昌氏には多大なるご助言を戴いたことに謝意を表す。

参考文献

- [1] M. Tachiki, M. Machida and T. Egami, Phys. Rev. B 67, 174506 (2003)