

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 明石遼介

本論文は「Quantitative Calculation of Superconducting Transition Temperatures by Density Functional Theory: Method Development and Its Applications (密度汎関数理論による超伝導転移温度の定量的計算：手法開発とその応用)」と題し、論文提出者が行った研究の成果をまとめたものである。論文は6章から成っている。

第1章は序論で、まず、従来型から非従来型に至る様々な超伝導発現機構に関する研究の歴史が概観される。一般に超伝導転移温度の定量評価は非常に困難であるが、これを非経験的に計算する単一の枠組みの構築は基礎理学としても応用としても重要な問題であり、これが本研究の動機となっていることが述べられている。次いで現在理解が最も進んでいる従来型超伝導体についてその発現機構が概説され、転移温度がどのように見積もられるかがまとめられている。これまで広く採用されてきたアプローチとしてMigdal-Eliashberg理論に基づくMcMillanの式を使うものがある。この式には遮蔽されたクーロン相互作用の強さをあらかず経験的パラメーターが含まれるため、超伝導転移温度を非経験的に計算できない。この問題について、近年、超伝導密度汎関数理論に基づいて従来型超伝導体を非経験的に取り扱う方法論が定式化され、単純金属などの超伝導転移温度がきわめて正確に再現されている。一方で、このアプローチの適用範囲にどのような物質が含まれるか、適用範囲の外側にある物質を取り扱うために方法論をどう改良していくかは未解決問題として残っている。以上の背景をふまえ、超伝導密度汎関数理論に基づく新しい転移温度計算法の開発と応用が本研究の目的として設定されている。

第2章では超伝導密度汎関数理論とそれに基づいた従来型超伝導を取り扱う枠組みの詳細が解説されている。超伝導密度汎関数理論ではKohn-Sham方程式はKohn-Sham Bogoliubov-de Gennes方程式に拡張される。そこからBCS理論におけるギャップ方程式と形式的に類似した方程式が導かれる。章の前半ではこのギャップ方程式のカーネルがどのように構成されるか、その物理的意味はどのようなものかについての解説がなされている。さらに、Green関数を基礎におくEliashberg理論との比較がなされている。章の後半では実際の計算の詳細が説明され、単純金属の典型例であるアルミニウムとニオブについて、先行研究が精度よく再現されることが示されている。

第3章では、前章で解説された従来する方法論の適用範囲を探るため、二つの転移温度の高いs波超伝導体への適用がなされている。一つは層状窒化物超伝導体であり、もう一つはフラーレン超伝導体である。この二つの系はともに最高で数十Kの転移温度を持つ超伝導体で、それぞれ強い電子格子相互作用と高いフォノン振動数をもつことが知られているが、その超伝導発現機構については完全な理解に至っていない。そこで前章の超伝導密度汎関数理論に基づく方法論で超伝導転移温度を計算したところ、両方の系で理論値が実験値の半分以下になることが明らかにされた。この結果は、これらの系の発現機構がフォノンを媒介とする教科書的な従来型機構ではないことを強く示唆すると同時に、フォノンが重要な役割を果たすs波超伝導体においても従来の方

法論を拡張しなければ適用範囲は狭く限られてしまうことを表している。

前章の結果をふまえ、第4章と第5章では従来の方法論の拡張が議論される。ギャップ方程式のカーネルには対角項と非対角項がある。前者は電子格子相互作用で電子の有効質量が重くなる効果を表し、後者は遮蔽された電子間クーロン斥力とフォノン媒介の電子間引力を表す。第4章ではまず対角項について従来の方法論の改良が試みられている。対角項に含まれる寄与として、電子状態についてフェルミ面の上下で対称な（電子正孔対称な）寄与と反対称な寄与があるが、後者については複数の対数発散項が含まれる。このため、従来の方法論では電子状態がフェルミ面の上下で厳密に対称であると仮定し、電子正孔非対称の寄与を無視する近似が採用されていた。しかしながら、層状窒化物超伝導体のようにバンド絶縁体に薄く電荷をドーピングした系などにおいては、一般に電子状態はフェルミ面の上下で対称ではない。そこで本章では電子正孔非対称な効果を取り入れるカーネルの構築が試みられている。具体的には、まずバンド指数及び波数について平均化したカーネルが解析的に調べられ、電子正孔非対称な項の中の対数発散項はお互いにキャンセルして消えることが示されている。この事実が一般に成立するという仮定のもと、対数発散項を含まずかつ電子正孔非対称な効果を取り入れることの出来る新しいカーネルが導出された。

第5章ではカーネルの非対角項の改良がなされている。一般に、遮蔽された電子間クーロン斥力とフォノン媒介の電子間引力のエネルギースケールの差は非常に大きく、従来手法においては、前者の周波数依存性は無視する静的近似が採用されていた。しかしながら、1978年にTakadaによって示されたように、クーロン斥力の周波数方向の構造によって、超伝導が増強、あるいは誘起されることがある。そこでこの効果を取り入れた方法論の開発が試みられた。電子状態が単純で誘電関数の構造も単純な場合に有効な方法としてプラズモンポール近似に基づくアプローチと誘電関数の構造がより複雑な場合にも有効な方法として Euler-Maclaurin 公式をつかった漸近展開のアプローチが定式化され、圧力下のリチウムと層状窒化物超伝導体に適用された。これらの超伝導体は静的に基づく従来方法では転移温度が過小評価されていたが新しい手法では実験値と理論値の一致が著しく向上した。この結果は、これらの物質において、プラズモンがフォノンと協力して超伝導の不安定性を強めていることを示すものである。

第6章では本論文の結果の要約とそこから得られた知見、今後の展望が述べられている。

以上、本研究でえられた成果は、超伝導密度汎関数理論の適用範囲を大きく広げるもので、将来の新超伝導体の設計にも活用が期待され、物理工学分野における顕著な寄与と評価できる。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。