



機械学習を組み込んだ第一原理強相関電子状態計算法を用いて、 銅酸化物超伝導の物質依存性を定量再現し、超伝導を制御する主成分が明らかに - 明らかになった銅酸化物の大局的位置の解明から物質設計の指針も -

発表のポイント

- 銅酸化物のような強相関電子系（注1）に適した第一原理計算法（注2）に人工ニューラルネットワーク（注3）を用いる機械学習の手法を組み込んで開発した高精度の量子多体計算法（注4）を、任意パラメタなしに物質に即して適用し、スーパーコンピュータ「富岳」（注5）を活用して、40年近くの謎だった銅酸化物の超伝導解明に役立てました。
- 最適超伝導転移温度の大きく異なる4種類の銅酸化物物質群とそのキャリア濃度依存性を網羅的に計算して実験で見られる物質依存性を再現しました。
- 現実の銅酸化物で超伝導がどのように制御されるかの主要因を突き止めました。
- 強い電子相関にもかかわらず、現実の銅酸化物では電子相関とともにさらに超伝導が増大するような「弱結合」領域に属するという、銅酸化物の大局的位置が明らかになりました。これにより、局所クーロン斥力（同じ符号の電荷をもつ電子間に働いている斥力的なクーロン相互作用）を強め、非局所クーロン斥力を弱めることがさらなる超伝導増強につながるという物質設計指針への示唆が得られました。
- 超伝導を引き起こすクーパー対の形成に必要な有効引力が、「強い局所斥力から有効引力が生じる」という一見逆説的な創発性に由来することを明らかにしました。
- 高温超伝導発生の背景に電子の「分数化」（注6）があるというメカニズムと符合する結果が得られました。

1. 発表概要：

1986年に銅酸化物で臨界温度の高い高温超伝導体が発見されて以来、銅酸化物は常圧での最高の臨界温度の記録を今も保持し続けています。その間、実験的にも理論的にも多くの進歩が積み重ねられてきました。しかし絶対温度で10K（摂氏マイナス263度）以下から130K（摂氏マイナス143度）以上にわたる、一連の銅酸化物超伝導体の最適臨界温度の多様性をはじめとして、多様な物質依存性を支配するミクロな原因は、今まで物理学における主要な謎の一つとして残されてきました。この困難は銅酸化物が強相関電子系という、電子間のクーロン斥力の効果が大きな物質群に属し、この強い相互作用から生じる複雑で困難な多体問題を現実物質に即して解くことが必要であることも、一因となっています。

早稲田大学のシュミット ミヒヤエル トビアス次席研究員（研究院講師）、モレ ジャン バティスト次席研究員（研究院講師）、早稲田大学/上智大学の金子隆威（かねこりゅうい）研究院准教授/客員准教授、物質・材料研究機構の山地洋平（やまじようへい）グループリーダー、早稲田大学/上智大学/東京大学の今田正俊（いまだまさとし）上級研究員（研究院教授）/客員教授/名誉教授（いずれも研究当時）は、この謎を解くために、銅酸化物に対して導いてあった第一原理計算に基づく任意パラメタのない有効ハミルトニアンが



ら出発しました。有効ハミルトニアンは物性を決定する多体電子の支配方程式を与え、磁性や超伝導を始めとする現象の予測を可能とします。このハミルトニアンに対して、機械学習手法を組み込んだ最先端の量子多体計算法と独自開発した計算コードを使い、スーパーコンピュータ「富岳」や東大物性研究所スーパーコンピュータを活用した大規模計算をもとに、実験結果を再現する結果を得て、4種の物質の詳細な物質依存性や差異と、共通性を両方明らかにしました。

この結果、超伝導の強さ（超伝導秩序パラメタ）の大きさを制御する主要因子を突き止めるとともに、最適超伝導転移温度を与える公式も提唱し、調べた4つの物質すべてでよく満たされていることを示しました。

このように現実の銅酸化物の物質依存性をよく再現することから、この一連の解析が精度の高いものであることが示され、超伝導の仕組みを現実物質に即して理解できる可能性が開けたこととなります。実際、現実物質を表わすパラメタから離れてその周りのパラメタ探索を行なうことによって、現実の銅酸化物が大局的な電子状態相図の中で占めている位置を明らかにでき、さらなる高い転移温度の超伝導をめざすにはどうすればよいかの指針も得ることができました。また現実の銅酸化物でクーパー対を作るのに必要な電子間の有効引力が実際にどのように生じているかの理解が深まり、真空中や通常の金属中の電子とは顕著に異なる電子集団の特徴に関する知見も得られました。このように長年の物理学の難題であった銅酸化物高温超伝導の物質依存性や、現実物質に即した超伝導機構も、最近急速に進歩した第一原理計算手法や機械学習の援用、スーパーコンピュータ「富岳」の活用によって解明できることが示されました。

本研究成果は、米国の科学雑誌『Physical Review X』のオンライン版（11月28日付：現地時間）に掲載されます。

2. 発表内容：

① 研究の背景

銅酸化物超伝導は、電子間の強い斥力的なクーロン相互作用によって、電子が互いにひしめき合って棲み分けて生じるモット絶縁体と呼ばれる絶縁体から、少し電子濃度を変える（すなわちキャリアをドーブする）ときに現れます。しかしこの超伝導が生じる機構についてはさまざまな考え方が提唱され、決着を見ていませんでした。実際ドーブされたモット絶縁体では超伝導だけでなく、反強磁性のような磁気秩序や、電子密度がある周期で波打つ電荷秩序やストライプ秩序と呼ばれる状態が、激しく競合しているため、本当に超伝導が安定かどうかを判定するには、フェルミオンである多体電子集団に対する第一原理的でかつ、高精度な量子多体計算が求められます。また一連の銅酸化物では超伝導臨界温度も多様で、このような物質依存性を現実物質に即して定量的に理解しない限り、異なる考え方や出発点の理論提案のどれが正しいのか、それとも、異なる新しい考え方が求められるのかを判定することは困難でした。20世紀に威力を発揮してきた密度汎関数法のような伝統的な電子状態計算法やフェルミ液体のような考え方が、強い電子間クーロン斥力のためにうまく機能しないことも困難に拍車をかけていました。

混沌とした状況の中にあっても、銅酸化物をはじめとする強相関電子物質を、第一原理計算によって任意パラメタを排除しながら、高精度に物性予測ができる量子多体計算法を開発応用し、急速な発展を見せる大規模スーパーコンピュータの能力や、機械学習、ニューラルネットワークなども援用して計算精度を上げようとする潮流が21世紀初頭から世界中で生まれていました。本研究はこのような流れの中で、初めて銅酸化物超伝導という最も困難な課題の一つに対して、物質依存性を系統的に解明し、その基礎の上に立って超伝導機構や物質設計指針の知見を得たものと位置付けられます。



② 成果の内容

まずこの研究ではキャリアをドーブした CaCuO_2 (最適超伝導転移温度約 110K)、 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ (同じく約 90K)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (同じく 10-40K)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (同じく 80-100K) という多様な性質を示す、4 種類の代表的な銅酸化物超伝導体について、それぞれの物質に即してキャリア濃度依存性を系統的かつ網羅的に調べました。その結果、

- どの物質も実際に実験的に超伝導を示しているキャリア濃度領域で、 d 波の対称性を持った超伝導状態が低温で最もエネルギーが低く安定になることが再現されるとともに、電荷秩序 (ストライプ秩序) や反強磁性とも激しく競合しているさまも再現しました。
- さらに、4 種の物質依存性を吟味することで、超伝導の秩序パラメタを決定している主要な因子が、電子の局所クーロン斥力 U と運動エネルギー (隣の銅原子に電子が飛び移る振幅) t_1 の比 $U/|t_1|$ であることを突き止めました。 U や t_1 は、導かれた有効ハミルトニアンに含まれている物質に依存した任意性のないパラメタです。図 1 左上に示されているように、異なる現実物質のうち、この比が大きいほど急速に超伝導秩序パラメタは大きくなり、現実の銅酸化物は全体としては弱結合と呼べる領域に属するという、大局理解も得ることができました。
- また、最適超伝導転移温度が計算で得られた超伝導秩序パラメタと $|t_1|$ の積に比例するという経験公式を見出し、4 つの物質すべてで定量的に成り立っていることを示しました (図 1 の右上)。
- さらに、超伝導発現に必要なクーパー対形成をもたらす、電子間の有効引力についての知見も得られました。銅酸化物では電子間に局所的な強い斥力 U が働いていますが、局所的な有効相互作用の計算結果を調べて見ると、実際には局所的な強い有効引力に変換されていることがわかります。もともとの強い斥力のために、電子が棲み分けてモット絶縁体が生じていますが、ここにキャリアがドーブされてキャリアが急に解放されるときに実効引力に転換されるという創発的な仕組みが明らかとなり、もともと 1 種類の電子が 2 種類のフェルミオンの重ね合わせとして表され分数化するという考え方と整合する結果が得られました。

このように銅酸化物の第一原理的な研究は、物質依存性を任意パラメタなしに再現することから、一連の第一原理解析が精度の高いものであることが示され、超伝導の仕組みを現実物質に即して理解できる可能性が開けました。そこで第一原理計算から離れて、その周囲でパラメタ探索を行なうことで、銅酸化物の大局的な立ち位置が明らかになり、物質設計の指針を得るとともに、引力の起源や電子のふるまいの特異さの起源を明らかにできる段階になってきました。

③ 今後の展望

図 1 下図にあるように現実物質を超えて超伝導を増幅するには局所斥力をさらに増大させることが望ましい一方、非局所クーロン斥力を弱めることも重要であることも現実物質に即して理解できました。これは将来の物質設計の基礎となるものです。また分数化は超伝導機構に概念的に新しい視点を導入するものであり、その実体についての考察や他の多くの実験データの整合性や検証から、新しい物理への展開が期待されます。

本研究は、文部科学省の科研費 (課題番号: 22H05111、22H05114) 「学習物理学の創成」、文部科学省スーパーコンピュータ「富岳」成果創出加速プログラム「量子物質の創発と機能のための基礎科学—「富岳」と最先端実験の密連携による革新的強相関電子科学」(課題番号: JPMXP1020200104) および、「シミュレーションでせまる基礎科学: 量子新時代へのアプローチ」(課題番号 JPMXP1020230411) の助成を受けて行われました。また、本研究の計算の一部には、理化学研究所計算科学研究センターに設置されているスーパーコンピュータ「富岳」(課題番号: hp210163、hp220166、hp230207)、および、東京大学物性研究



所のスーパーコンピュータが使用されました。

3. 発表雑誌 :

雑誌名 : 「Physical Review X」 (オンライン版 : 11月28日)

URL : <https://journals.aps.org/prx/abstract/10.1103/PhysRevX.13.041036>

DOI : 10.1103/PhysRevX.13.041036

論文タイトル : Superconductivity studied by solving *ab initio* low-energy effective Hamiltonians for carrier doped CaCuO_2 , $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, and $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$

著者 : Michael Tobias Schmid, Jean-Baptiste Morée, Ryui Kaneko, Youhei Yamaji, Masatoshi Imada

4. 用語解説 :

(注1) 強相関電子系

- 電子が固体中を動き回る場合、あたかも自由電子のように振る舞う単純金属のような場合もあれば、強い電子間のクーロン相互作用の影響によってひしめき合い、もはや自由電子のように振る舞うことができなくなってしまう場合もある。前者に属する場合は周りの電子の影響をならして(平均化して)取り込むこともできる。しかし後者の場合、互いの電子がお互いに影響を及ぼし合って動く「多体問題」となるために膨大な自由度を丸ごと扱わなければならないだけでなく、電子が量子力学的な粒子であるために、「量子もつれ」という互いの絡み合いにより理解が困難になる。この後者のような状況が実現している系を強相関電子系とよぶ。高い転移温度で超伝導を発現することで知られる銅酸化物高温超伝導体は典型的な強相関電子物質である。

(注2) 第一原理計算手法

- 物質に含まれる原子や電子などの電荷、質量などの基本定数のみを用い、それ以外の任意パラメータを導入しない計算手法。また今回用いられた手法のように、実験で得られている結晶構造を用いて、物質の性質を明らかにする場合も第一原理手法と呼ぶ。このように物質ごとのパラメータ調節を必要とせず、電子の従う量子力学の基礎方程式と物質の基本情報のみを用いている数値計算が第一原理計算と呼ばれる。

(注3) 機械学習、人工ニューラルネットワーク:

- 機械学習は、データ間の非自明な関係を非線形関数でモデル化し、データの本質的なパターンを抽出することで、入力したデータから分類や予測などを行なうことを指す。人工ニューラルネットワークは機械学習に用いられる汎化性能の高い非線形関数系の一つで、脳の神経細胞(ニューロン)の繋がり方を模した数理モデルの総称。複雑な関数を効率よく表現でき、関数形がわからなくても、変数を与えたときの関数値を高精度で推定するように構成できる。近年では物質の状態を近似するためにも用いられている。本研究では、量子もつれした量子多体状態という、複雑な多変数関数である波動関数を表現するために用いられた。特に人工ニューラルネットワークとして、統計力学で現れる確率を模した確率生成モデルのうち図2に模式図を示すように、隠れたニューロン層が一層だけある制限ボルツマン機械と呼ばれるモデルが本研究では用いられている。

(注4) 量子多体計算法

- 量子力学的な状態は系の自由度やサイズが増大すると、自由度の指数関数で増大する状態の重ね合わせをしないと一般の状態表現ができない。そのため古典コンピュータで厳密に波動関数を表そうとすると、



一部の例外を除くと指数関数的に多くの計算時間が必要になって現実的には計算不可能となる。この困難を乗り越えるために、近似ではあってもできる限り厳密な結果に近く、系統的に誤差を減らしていける数値シミュレーション手法が発展しており、これらを総称して量子多体計算法と呼ぶ。自然は量子力学に従っており、あまねく素粒子、原子核、物性物理学から宇宙に至るまで、この量子多体計算の必要性は高く、自然科学におけるグランドチャレンジの一つである。本研究では最高精度を記録している手法の一つである、多変数の変分モンテカルロ計算手法が用いられた。この手法の計算コードは <https://www.pasums.issp.u-tokyo.ac.jp/mvmc/> で公開されている。

(注5)スーパーコンピュータ「富岳」:

- スーパーコンピュータ「京」の後継機。2020年代に、社会的・科学的課題の解決で日本の成長に貢献し、世界をリードする成果を生み出すことを目的とし、電力性能、計算性能、ユーザーの利便性・使い勝手の良さ、画期的な成果創出、ビッグデータやAIの加速機能の総合力において世界最高レベルのスーパーコンピュータとして2021年3月に共用が開始された。

(注6) 分数化:

- 真空中では素粒子である電子のように、基本粒子と考えられている粒子が、物質中で粒子間に働く強い相互作用の結果、複数の別の粒子に分裂して、分裂した粒子が基本励起を担っているように見える現象のこと。

5. 問い合わせ先:

早稲田大学 理工学術院総合研究所 客員上級研究員・研究院客員教授
上智大学 客員教授
東京大学 名誉教授 今田正俊 (いまだまさとし)
E-mail: imada@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【発信元】

早稲田大学広報室広報課
Tel:03-3202-5454 E-mail:koho@list.waseda.jp

上智学院 広報グループ
Tel:03-3238-3179 E-mail:sophiapr-co@sophia.ac.jp

6. 添付資料 :

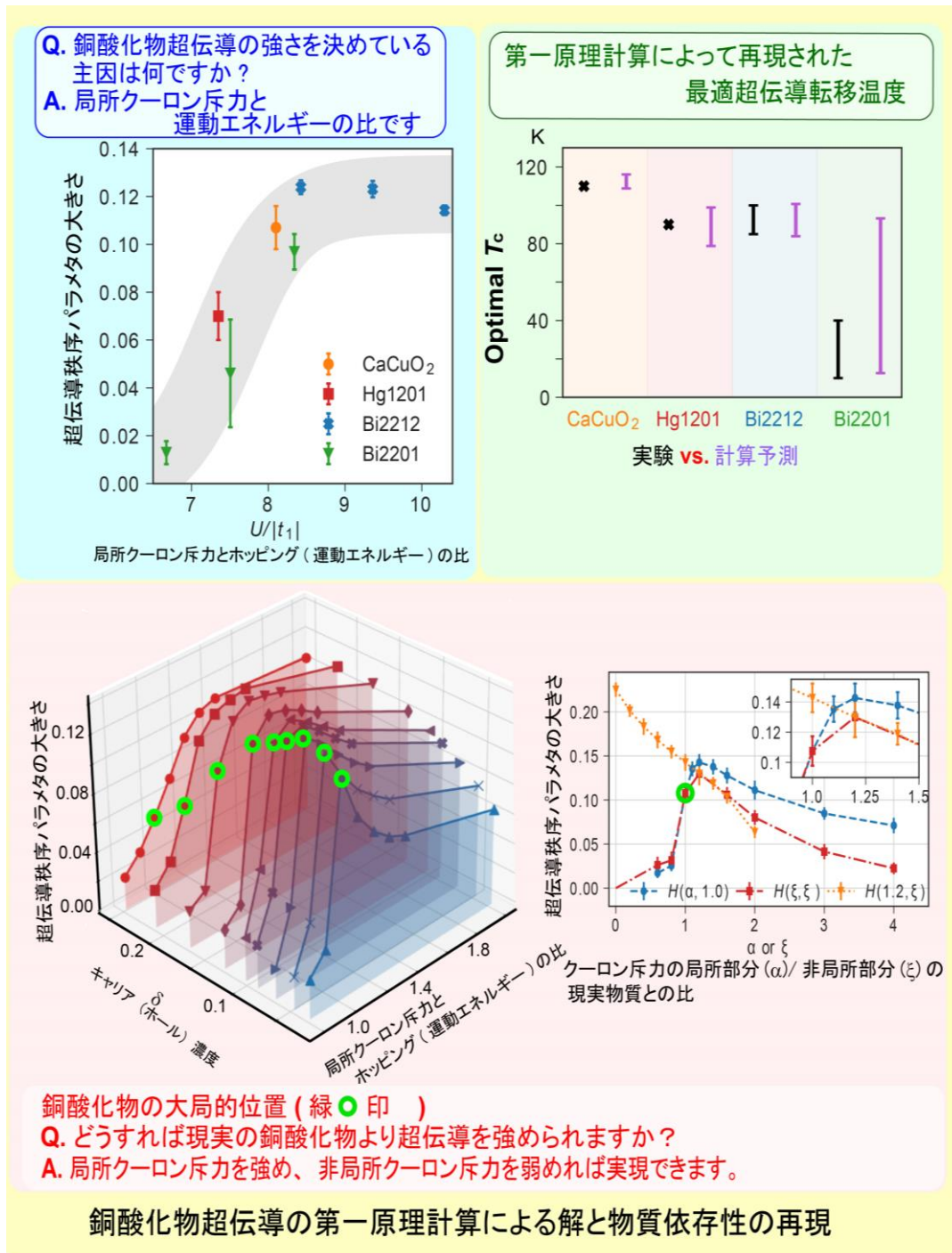


図1 本研究で得られた結果の一部のまとめ 左上: 超伝導秩序の強さが現実の銅酸化物では、局所クーロン斥力 U と隣の銅原子への電子のホッピング $|t_1|$ の比に敏感に依存する様子。右上: 最適超伝導転移温度の物質依存性が理論予測とよく一致するさま。2つの下図: 現実物質を離れたパラメタ探索で明らかになった現実物質の大局的な位置。

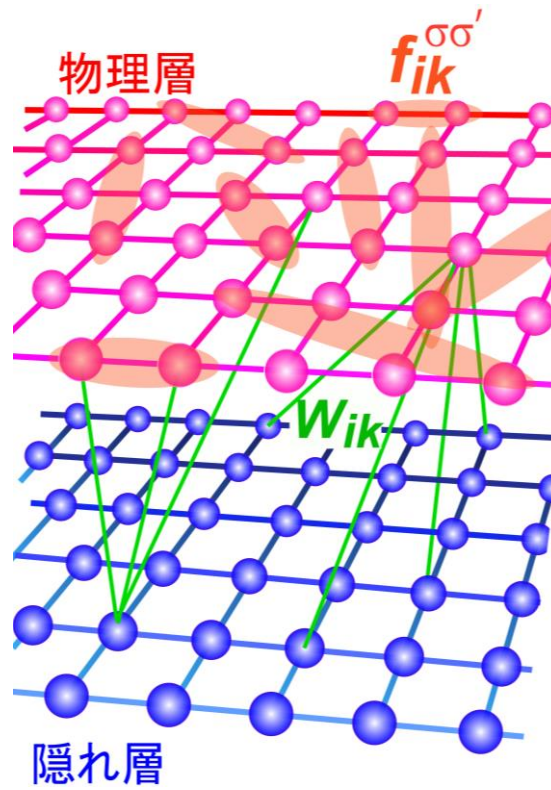


図 2 : 制限ボルツマン機械を用いたニューラルネットワークによる量子多体波動関数表現の模式図