特集 — 極限の探求：スーパーコンピュータ「京」による挑戦 —

進化論的手法による超伝導水素化合物の探索

Search for Superconducting Hydrogen Compounds by Evolutionary Techniques

石河 孝洋

Takahiro ISHIKAWA

Recently, superconductivity at 203 K was discovered in hydrogen sulfide at 155 GPa, and similar superconductivity has been expected in other hydrogen compounds. Computational predictions are useful for the study on crystal structure and superconductivity of hydrogen compounds under high-pressure. In this paper, we explain the background of the 203 K superconductivity discovery referring previous theoretical and experimental studies, and introduce our recent results on the superconductivity of sulfur-hydrogen and argon-hydrogen systems predicted by first-principles electronic structure calculations and evolutionary techniques for crystal structure search.

[*first-principles calculation, crystal structure prediction, evolutionary technique, superconductivity, hydrogen compounds*]

1. はじめに

超伝導とは物質固有の臨界温度(T_c)以下で電気抵抗がゼロになる現象であり、1911年にOnnesによって発見された。室温下において超伝導が応用できればエネルギー問題の解決に繋がると考えられているが、通常は極低温で起こる現象であるため、室温下でも超伝導を示す物質の探索が理論・実験の両面から数多く行われている。2015年に、硫化水素(H_2S)を155 GPaまで加圧すると203 Kの超伝導になることが発見され[1]、この T_c の値は銅酸化物で記録されていたこれまでの最高値の164 K[2]を20年ぶりに大きく更新したため話題となった。水素を重水素に置換して行われた同様の実験で同位体効果による T_c の低下が観測されたため、フォノンを媒介としてクーパー対を形成する従来型の機構(BCS理論で説明できる機構)によって高温超伝導が引き起こされていることが明らかになった。フォノンによる超伝導機構は、銅酸化物系の超伝導よりも機構が単純であるため、さらなる超伝導物質の探索・設

計について方針が立てやすく、新しい高温超伝導水素化合物を求めて世界規模で研究が行われている。

フォノン機構の超伝導について T_c を第一原理的に決定する方法としては、Eliashberg理論[3]を基礎とするMcMillanの式[4]とそれに補正を加えたAllen-Dynesの式[5]を用いる方法が最も基本的なものである。まず、Eliashberg関数

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{N(\epsilon_F)} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{v}\mathbf{k}\mathbf{j}\mathbf{j}'} |g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\mathbf{j}',\mathbf{k}\mathbf{j}}^{\mathbf{q}\mathbf{v}}|^2 \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\mathbf{v}}) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}\mathbf{j}} - \epsilon_F) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\mathbf{j}'} - \epsilon_F) \quad (1)$$

を第一原理計算から求める。ここで $N(\epsilon_F)$ はフェルミ準位(ϵ_F)における電子状態密度(DOS)、 $\omega_{\mathbf{q}\mathbf{v}}$ はフォノンモード $\mathbf{q}\mathbf{v}$ の振動数、 $\epsilon_{\mathbf{k}\mathbf{j}}$ は状態 $\mathbf{k}\mathbf{j}$ における1電子エネルギー固有値、 g は電子-フォノン行列要素 $g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\mathbf{j}',\mathbf{k}\mathbf{j}}^{\mathbf{q}\mathbf{v}} = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}\mathbf{j}' | \delta V_{\mathbf{q}\mathbf{v}}^{\text{eff}} | \mathbf{k}\mathbf{j} \rangle$ を表す。この $\alpha^2 F(\omega)$ を使って電子-フォノン結合定数

$$\lambda = 2 \int_0^\infty d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \quad (2)$$

と対数平均フォノン振動数

$$\omega_{\text{in}} = \exp \left[\frac{2}{\lambda} \int_0^{\infty} d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \ln \omega \right] \quad (3)$$

を計算し、Allen-Dynes の式

$$T_c = \frac{\omega_{\text{in}}}{1.2} \exp \left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right] \quad (4)$$

に代入すれば T_c が得られる。ここで μ^* はクーパー対形成を妨げる電子間斥力効果の大きさを表す現象論パラメータである。式(4)は λ と ω_{in} が大きくなれば T_c が高くなることを示す(例えば、 $\omega_{\text{in}} = 300 \text{ K}$, $\mu^* = 0.13$ とした場合、 λ を 0.8 から 1.0 に増加させると、 T_c は 11.36 K から 17.93 K に増大する)が、 ω_{in} が大きくなる軽量な物質では λ が小さくなる傾向を示すため、両者のバランスが重要となる。1968 年に Aschcroft は高温超伝導の候補として金属固体水素を提案した[6]。最軽量元素の水素は大きな ω_{in} を示すが、それに加えて強い電子-フォノン相互作用により λ も大きくなるため、 T_c は 200–300 K まで到達することが第一原理計算からも予測されている[7,8]。しかし、高温超伝導相を得るためには 590 GPa 以上の圧力が必要となり、一般的な静的な高圧実験では未踏の圧力領域となるため発見には至っていない。この問題を解決するために、常圧で金属の物質や加圧によって容易に金属化する物質に水素を化合させれば、低圧領域でかつ水素の効果によって高温超伝導が得られるというアイデアが 2004 年に Aschcroft によって発表された[9]。これを確かめるために、金属化が容易で、かつ水素を豊富に含んだ化合物が安定に存在する第 14 族元素がまず注目され、その水素化合物の第一原理的研究が行われた[10–15]。シリコン(Si)単体は加圧によって金属化・超伝導化が容易に起こり、 T_c の最高値は 15 GPa で 8 K となることが実験で観測されている。一方、Si の水素化合物となるシラン(SiH_4)では 125 GPa で 50 K の超伝導になることが第一原理計算から予測され[14]、水素化によって T_c が上昇していることがわかる。このような超伝導性の増大はスズ(Sn)でも予測されており、単体では最高で 5 K だったものがスタンナン(SnH_4)では 120 GPa で 80 K に到達する[15]。第一原理計算によるこれらの予測を実験的に検証するために、Eremets らによって SiH_4 の高圧力下電気抵抗測定が行われ、50 GPa で金属化し、96 GPa で 17 K の

超伝導になることが確認された[16]。第一原理計算の予測よりも T_c は低い値となったが、水素化によって超伝導性が強められることを実験的に証明した重要な研究である。その後も 2 元系を中心に様々な水素化合物について第一原理計算が行われ、160 GPa まで加圧した H_2S が 80 K の超伝導になるという予測結果[17]に Drozdov, Eremets らが注目し、その高圧力下電気抵抗測定を行ったところ、上で述べた 203 K の高温超伝導の発見に至ったと考えられる。

水素化合物の超伝導に関する研究は高度な実験技術が必要となるため、現在のところ理論予測が先行する形となっている。計算科学的手法に基づいて水素化合物の超伝導を調べるためには、ある 2 元系水素化合物 H_xA_{1-x} (H は水素、A は水素以外の任意の元素)を考えた場合、①各 x における最安定結晶構造を決定し、H と A からの生成エンタルピーを計算する、② x に対して生成エンタルピーをプロットし、その凸包(convex hull)から熱力学的に安定な化合物を決定する、③安定な化合物について電子バンド構造や DOS を調べて金属になっているかを確認する、④金属ならばフォノン計算を実行して式(1)–(4)から T_c を計算する、という 4 段階の計算を行う。信頼性の高い結果を得るためには①の結晶構造予測を精度良く行うことが特に重要となる。結晶構造を予測するためには多次元自由エネルギー地形の最低点を探索しなければならないが、系の自由度が高くなると極小点の数が増加するため、通常の構造最適化や分子動力学シミュレーションを実行するだけでは途中の極小点にトラップされてしまい、最低点に到達できない問題がある。これを解決するために、生物の進化論にヒントを得て考案された遺伝的アルゴリズムが結晶構造予測に応用されている[18–22]。この方法は膨大な数の構造最適化計算が必要となるが、近年コンピュータの性能が飛躍的に向上したおかげでその実用が可能になった。

本稿では、これまでに我々が開発・応用を行った遺伝的アルゴリズムを用いた結晶構造予測についてまずは説明を行う。そして、この方法を硫黄-水素系、アルゴン-水素系へ適用させた例を示しながら、これらの水素化合物の超伝導性について議論を行う。最後にスーパーコンピュータの利用やマテリアルズ・インフォマティクスに基づく物質探索法の適用を見据えた今後の展望について述べる。

2. 遺伝的アルゴリズムによる結晶構造予測

生物は同じ種に属していても個体同士で違った形質を有している。しかし取り巻く自然環境によってそれらの形質に優劣が生まれ、環境に適応した個体のみが子孫を残すことができる。生物の進化はこの累積的变化によってもたらされる。遺伝的アルゴリズムとは、このような生物の進化をモデル化して最適解を探索する発見的解法のひとつであり、1975年に Holland によって提案され[23]、その後様々な研究者によって改良・応用が行われている。上述のように結晶構造予測はある圧力下における多次元エネルギー地形の最低点を見つけ出す「最適解の探索」に相当するため遺伝的アルゴリズムの適用が効果的であると考えられ、1995年に Deaven によってフラレンへの応用が最初に行われた[18]。その後、Bush[19]ら、Woodley[20,21]らによってそれぞれの方法が提案され、2006年に Oganov と Glass は彼らの開発したコードを USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography)[24]と名付けてパッケージ化し、広く普及させている。

遺伝的アルゴリズムによって結晶構造探索をどのように行うか具体的に説明する(Fig. 1)。まずシミュレーションを行う個体(I)の組成比と原子数 n 、個体数 N 、圧力を設定する。各個体は、ユニットセルとなる平行六面体の稜の長さ a, b, c と稜間の角度 α, β, γ 、および $3n$ 個の内部原子座標で決定されるが、初世代(第0世代)ではこれらをランダムに生成し、圧力一定の下で構造最適化を実行する。最適化が終了すればエンタルピーによってそれぞれの個体を評価し、エンタルピーの高い劣性個体を集団から淘汰(elimination)する。そして生き残った優性個体に対して「交配(mating)」と「突然変異(mutation)」をランダムに適用させて、これらの特徴を引き継いだ新たな個体を生成する。「交配」は集合からふたつの個体をランダムに選び出し、これらをスラブ状に組み合わせる新たな個体を作り出す操作である(Fig. 1の表に示したGAを参照)。組み合わせを行った際に組成比と原子数 n が初期値を維持するようにランダムに原子を加除する。一方、「突然変異」では集合から個体をひとつ選出し、(i) 6つのセル・パラメータ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)をランダムに変化させて格子を歪ませるか、(ii) 種類の異なる原子間で位置をランダムに入れ替える。このようにして生み出された新たな個体について再び構造最適

化を実行する。また、遺伝的操作を実行する前の段階で特にエンタルピーの低かった個体はそのまま継承(inheritance)させる。このようにして次世代(第1世代)が形成される。この手順を繰り返すことで個体が進化し、与えられた圧力下における最安定構造が出現する。我々はこのアルゴリズムに基づく結晶構造予測プログラムの開発・応用をこれまでの研究で行い、固体水素[25]、イットリウム[26]、硫黄-水素系[27]など様々な物質に適用させた。各世代で行う構造最適化計算及びエンタルピー計算は第一原理電子状態計算コードパッケージの Quantum ESPRESSO[28]を使用して行っているが、この部分は任意のコードに変更可能となっている。

この遺伝的アルゴリズムを用いた結晶構造探索手法は低エンタルピー構造が出現するように方向付けを行いながらランダム操作を適用しているため、結晶構造に関する実験データが存在しない物質についても与えられた圧力下における最安定構造を予測できるのが大きな特徴である。つまり未知の化合物でも圧力や組成についての状態図を作成できるという利点がある。そのため超伝導性を示す新しい水素化合物の探索を行うためにはこのような進化論的手法が有効である。次節では硫黄-水素系、アルゴン-水素系への適用例を示し、水素化合物における超伝導性について議論を行う。

3. 水素化合物の超伝導

3.1 硫黄-水素系

本稿の1で述べたように、圧縮された H_2S において 203 K の超伝導が発見されたが、それ以外に 100–170 GPa の圧力領域で T_c が 30–70 K を示すもうひとつの超伝導相も観測されている[1]。この実験データを Fig. 2 に示す。それぞれを区別するために、前者を high- T_c 相、後者を low- T_c 相と名付ける。第一原理計算による予測では、出発物質の H_2S は 25 GPa 以上で熱力学的に不安定となって H_4S_3 と H_3S に分解し、110 GPa 以上で H_4S_3 が H_3S と硫黄(S)単体に分解する[29]。従って実験で観測されている high- T_c 相は H_3S が最も有力な化合物であると考えられ、Fig. 2 に示すように複数のグループによって行われた T_c の計算値は high- T_c 相の実験値を良く再現する結果が得られている[30–32]。その後に行われた X 線回折実験によって第一原理計算で予測された三方晶 $R3m$ か立方晶 $Im\bar{3}m$ のど

Fig. 1. Search for optimal solutions by genetic algorithm (GA) and genetic programming (GP) techniques.

ちらかをとる H_3S の出現が観測された[33]。一方, $\text{low-}T_c$ 相についてはダイヤモンド・アンビル・セルの試料室内に残った H_2S や, H_2S からの生成物となる H_4S_3 が候補として考えられているが, 今のところ詳細は明らかになっていない。 H_4S_3 は 102 GPa 以上でバンドギャップが閉じて金属になるが, フェルミ準位における DOS が小さいために電子-フォノン結合定数 λ が小さく, T_c は 140 GPa で 2 K 程度であり, 実験値と大きくかけ離れている[29]。 H_2S は 160 GPa 付近に限れば T_c の値は計算と実験で良く一致しているが[17,31], 圧力依存性が両者の間で一致していない。このように $\text{low-}T_c$ 相を解明するためには更なる研究が必要となる。

出発物質の H_2S が $\text{high-}T_c$ 相の H_3S に変化する過程で $\text{low-}T_c$ 相が出現するという実験事実[1]に注目し, 水素含有量が両者の間をとる H_5S_2 を $\text{low-}T_c$ 相の候補と仮定した。この化合物が高圧力下で熱力学的に安定な化合物として出現し得るかを進化論的

結晶構造予測手法と第一原理計算手法を用いて調べた[27]。 H_5S_2 はこれまでに発見されていない新物質であるため上述のように進化論的手法が有効となる。まずこの化合物の圧力誘起逐次構造相転移を調べたところ, 64 GPa よりも低圧側では H_2S 分子と H_2 分子が混在した結晶性の低い構造が出現した。この結果は, 64 GPa よりも低圧側では H_5S_2 として存在するよりも H_2S と H 単体に分解した方が安定となることを示唆している。しかし, 64 GPa 以上では H_2 分子の一部が解離して S と共有結合を形成した単斜晶 $C2/m$ が出現し, 92 GPa で H_2 分子が完全に解離して H_2S と H_3S が混在した三斜晶 $P1$ 構造へと相転移した。 $P1$ H_5S_2 と $R3m$ H_3S の比較を Fig. 3a に示す。両者は類似しているが, H_5S_2 は H が欠損しているため 4 つの S 層で一周期が形成されている。この結晶構造を使って, 先行研究で予測されている H_3S 及び H_4S_3 と生成エンタルピーを比較し, 凸包を調べたところ, 110 GPa で H_4S_3 +

Fig. 2. Superconducting critical temperature (T_c) of sulfur-hydrogen system under high-pressure. Open circle and open square show experimental data taken from Refs. [1] and [33], respectively. The other symbols show calculated data: closed circle (H_5S_2) [27], closed square (H_5S_2 , $H_{13}S_5$, and $H_{31}S_{11}$) [34], closed triangle (H_3S) [32], plus (H_2S) [31], and asterisk (H_4S_3) [29].

$7H_3S \rightarrow 5H_5S_2$ の化学反応によって H_5S_2 が生成し、123 GPa で $3H_5S_2 \rightarrow 5H_3S + S$ によってそれが $R3m$ 構造をとる H_3S と S 単体に分解する結果が得られた (Fig. 3b)。つまり、我々が仮定した H_5S_2 は 110–123 GPa の圧力領域で熱力学的に安定な化合物として出現すると予測される。

H_5S_2 の結晶構造を使って電子状態と超伝導性を調べた。DOS を見てみると $P1$ H_5S_2 のバンドギャップは完全に閉じており、 H_2S や H_3S と同様に少なくとも 100 GPa 以上の圧力領域では金属となっている。超伝導に関与するフェルミ準位近傍の電子状態に注目すると H の $1s$ 軌道が大きく寄与する [27]。これは H_3S や H_2S でも確認されており、水素化合物で超伝導性が強められる要因のひとつと考えられている。そこでこの $P1$ H_5S_2 について ω_{in} と λ を計算し、式 (4) を使って T_c を調べた。130 GPa における H_5S_2 の ω_{in} と λ を H_2S のそれらと比較すると、 ω_{in} は両者でほぼ同じ値 (950 K) となるが、 H_5S_2 の λ は H_2S のそれよりも 1.5 倍大きい 1.24 となり、強い電子-フォノン結合を示すことが明らかになった。Fig. 2 に $P1$ H_5S_2 における T_c の計算値 ($\mu^* = 0.17$) を示す。low- T_c 相のデータと比較すると 100–150 GPa の圧力領域で実験値を良く再現し

Fig. 3. (a) Crystal structures of $P1$ H_5S_2 and $R3m$ H_3S . (b) Phase diagram of S-H system in pressure range of 100–150 GPa.

ていることがわかる。エンタルピー比較から決定した H_5S_2 の熱力学的に安定な圧力領域は 110–123 GPa であるが、160 GPa までフォノン是非常に安定であるため 123–160 GPa では準安定相として出現していると考えられる。これよりも加圧するとフォノンが不安定となって結晶構造が保持できなくなり、それが引き金となって $3H_5S_2 \rightarrow 5H_3S + S$ の化学反応により H_5S_2 が H_3S へと分解し、high- T_c 相に到達すると考えられる。low- T_c 相の実験データにおいて 170 GPa 以上で見られる T_c の急激な上昇はこれが原因と考えられ、水素含有量を H_5S_2 から H_3S まで段階的に変化させた計算 [34] でも良く再現されている (Fig. 2 の H_5S_2 , $H_{13}S_5$, $H_{31}S_{11}$ を結ぶラインを参照)。

3.2 アルゴン-水素系

高圧力下における硫黄-水素系で高温超伝導性が発見されたことにより、他の元素の水素化合物でも同様の高温超伝導が得られるか注目されている。3.1 で述べたように、フェルミ準位での電子状態に H の $1s$ 軌道が大きく寄与すると超伝導性が強められるため、水素吸蔵量が多い化合物ほど高い T_c を示すと予想される。原子量が S に近い第 2 周期元

素のアルミニウム(Al), Si, リン(P), 塩素(Cl), アルゴン(Ar) に注目すると, Al から Cl までの水素化合物は第一原理計算によって研究が行われており, 現在明らかになっているそれぞれで最も高い T_c は, $\text{AlH}_3(\text{H}_2)$ の 132 K (250 GPa) [35], SiH_4 の 107 K (610 GPa) [36], PH_3 の 83 K (200 GPa) [37], HCl の 13 K (250 GPa) [38] と予測されている。第 13 族元素の Al はオクテット則を満たさない電子不足化合物を形成するため常圧では AlH_3 で安定化するが, 超高压力下では $\text{Al} : \text{H} = 1 : 5$ まで水素が吸蔵されて T_c が 132 K まで上昇する。Si から Cl まではオクテット則に従って水素量が徐々に低下し, それに従って T_c の最高値も低下する。一方, 閉殻価電子構造をとる Ar は単体で非常に安定であるため, 水素化や金属化が起こりにくく, 高温超伝導水素化合物の候補から除外されている。しかし, Ar 単体は希ガス元素の中では最も強い超伝導性を示し, 2600 GPa まで超高压縮した面心立方構造において 12 K の超伝導となることが理論的に予測されている[39]。従って超高压力を利用して Ar の水素化合物を安定化させることができれば, 12 K 以上の T_c が得られると期待される。

アルゴンの水素化合物は自然界に存在しないが, 1994 年に高压合成によって $\text{Ar}(\text{H}_2)_2$ (以後では ArH_4 と記述する) が初めて作成された[40]。4.3 GPa 以上まで加圧すると, Ar のみで形成されるウルツ鉱型構造の隙間に H_2 分子が入り込んだ構造が出現し, これはラーベス相のひとつである MgZn_2 型構造に相当する。この結晶構造を加圧すると Ar 原子によって H_2 分子同士の接近が促されるため, 純粋な固体水素のときよりも低圧力下で分子解離や金属化が起こると考えられている。ラマン散乱測定によって 55–70 GPa の圧力領域でビブロンモードの変化が観測されているが[40], 赤外吸収測定の結果からは少なくとも 220 GPa まで H_2 分子の解離や金属化は起こらないと考えられている[41]。第一原理計算の予測によると, そのビブロンモードの変化は CeCu_2 型構造 ($\text{C2}/c$ ArH_4 相) への相転移によって引き起こされていると考えられており, 更なる加圧によって 350 GPa でバンドギャップが閉じると報告されている[42]。これは静的超高压実験で到達可能な圧力領域となるため実験による検証が期待される。

我々は, アルゴン-水素系の金属化及び超伝導化をより詳しく調べるために, まず 3.1 と同様の方法

Fig. 4. (a) Crystal structures of CeCu_2 -type ArH_4 , Pnma ArH_4 , Pnma ArH_2 , and $\text{C2}/m$ ArH_2 . (b) Phase diagram of Ar-H system in pressure range of 100–2000 GPa.

を用いて ArH_4 の高压相と金属相を探索した。先行研究で予測された CeCu_2 型構造は 60 GPa 以上で出現し, 350 GPa で H_2 分子を保持したままバンドギャップが閉じて金属化する。しかし, 我々が結晶構造探索を行った結果ではバンドギャップが閉じる前の 250 GPa 近傍で H_2 分子の配向が CeCu_2 型構造のものと異なる直方晶 Pnma 構造へ相転移することが明らかになった (Fig. 4a)。 CeCu_2 型構造では, 加圧に対するバンドギャップの減少率は 18 meV/GPa となり, 250 GPa では 1.1 eV まで小さくなる。しかし, Pnma への結晶構造相転移によってバンドギャップは 2.0 eV まで増加し, かつギャップ減少率が CeCu_2 構造のときの 1/6 となる 3 meV GPa⁻¹ となるため, 金属相を得るためにはこれまでの予測を遥かに上回る 1000 GPa までの加圧が必要となることが明らかになった。

次に, ArH_4 以外のアルゴン-水素化合物 (ArH , ArH_2 , ArH_3) にも同様の方法を適用させて熱力学的に安定な金属相の探索を行った。生成エンタルピー

の凸包から求めた 100–2000 GPa の圧力領域で出現可能な化合物は ArH_4 の結果も含めて次のようになる: $C2/c$ ArH 相 (100–950 GPa), $P\bar{1}$ ArH 相 (950–1500 GPa), $Pnma$ ArH_2 相 (300–1450 GPa), $C2/m$ ArH_2 相 (1450–2000 GPa), $C2/c$ ArH_4 相 (100–250 GPa), $Pnma$ ArH_4 相 (250–600 GPa), $I4/mmm$ ArH_4 相 (1500–2000 GPa) (Fig. 4b を参照)。 ArH_3 はこの圧力領域全体で熱力学的に不安定となり、出現しない。それぞれの化合物でバンドギャップの圧力依存性を調べたところ、金属転移圧は ArH で 1000 GPa, ArH_2 で 700 GPa, ArH_4 は上述のように 1000 GPa となり、 ArH_2 が最も低い圧力で金属化するが、それでも一般的な静的な高圧実験では到達が困難な領域となる。

超高圧力が必要ではあるが、金属相が明らかになったのでそれらの超伝導性を調べた。低圧領域で安定化するアルゴン–水素化合物は電子が H_2 分子や Ar 原子のまわりに局在するため絶縁体となるが、超高圧縮によってバンド幅が広がり、価電子帯と伝導帯がわずかに重なった半金属の状態が出現する。しかし、更なる加圧を行ってもその重なりはわずかずつつしか増大しないためにフェルミ準位での DOS は小さく、超伝導性は非常に弱い。第一原理計算の結果では、 $P\bar{1}$ ArH は金属化が起こる 1000 GPa から 1400 GPa まで加圧しても T_c は 6 K 程度までしか上昇せず、 $Pnma$ ArH_2 に至っては 0.2 K が最高値となる。しかし、1500 GPa で状況が一変する。この圧力まで加圧すると Ar 格子中に存在する H_2 分子が解離し、フェルミ準位での DOS が増加して超伝導性が飛躍的に増大する。我々が行った第一原理計算の結果によると ArH_2 では $Pnma$ 構造から分子解離した $C2/m$ 構造への相転移 (Fig. 4a) によって T_c が 0.2 K から 67 K に上昇する。また、分子解離後に熱力学的安定相として出現する $I4/mmm$ ArH_4 でも同様の高い T_c が得られ、1500 GPa で 72 K を示す。これは Ar 単体 (2600 GPa で 12 K [39]) よりも低圧力下でかつ高い T_c を示す結果となっており、このように化合物形成や金属化に不向きな希ガス元素でも超高圧極限環境下では水素と化合して高温超伝導が引き起こされることが明らかになった。

4. まとめと今後の展望

我々がこれまで開発を行った進化論的結晶構造探

索手法の詳細と、それを適用して得られた硫黄–水素系、アルゴン–水素系の高圧相及び超伝導性について本稿で紹介した。硫黄–水素系では実験で観測された low- T_c 相をうまく説明できる H_3S_2 相の予測に成功した。また、アルゴン–水素系では、先行研究で予測されている金属化は 350 GPa では起こらず、少なくとも 700 GPa の圧力が必要となるが、1500 GPa まで加圧すると Ar 格子中の H_2 分子が解離して超伝導性が大きく増大することが明らかになった。高圧縮水素化合物の高圧実験は高い技術を必要とする部分が多く、データ取得が困難なため、このように実験に頼らずに結晶構造の予測を可能にする進化論的手法は水素化合物の研究を効率良く進める上で不可欠である。

本稿で示した計算では、密度汎関数理論に基づくコーン・シャム理論に現れる交換相関エネルギーについて局所密度近似 (LDA) 及び一般化された密度勾配近似 (GGA) を使用しており、バンドギャップが消失する圧力を金属転移圧と定義している。しかし、これらの近似ではバンドギャップが実際よりも過小評価されることがよく知られている。これを超える試みとして自己相互作用補正 (SIC) [43] や GW 近似 [44] などが提案されている。例えば、イットリウムの水素化合物 (YH_3) の場合、電気抵抗測定の結果から金属化は 70 GPa で起こると報告されている [45]、GGA では 5 GPa 付近でバンドギャップが消失してしまう。一方、GW 計算を実行すると金属転移圧は 60 GPa まで修正され、実験データに近い結果が得られる [46]。また、本研究での超伝導性は調和近似の枠組みで調べたものであるが、軽量元素の水素を含む系は非調和性が構造安定性や超伝導性に大きな影響を及ぼす例がいくつか報告されている [47, 32]。3.1 で述べた硫黄–水素系の high- T_c 相では水素結合が対称化した立方晶 $Im\bar{3}m$ をとる H_3S が出現していると考えられているが、第一原理計算では 175 GPa 以下で非対称水素結合をもつ三方晶 $R3m$ へ連続的に相転移して T_c が減圧と共に大きく低下するため、実験で観測された 155 GPa における 203 K の超伝導は調和近似では再現できないという問題があった。しかし、確率論的自己無撞着調和近似 (SSCHA) を使って非調和効果を考慮するとこの転移圧が低圧力側にシフトして、Fig. 2 に示すように実験データを再現する結果が得られている [32]。このように、LDA を超える計算や非調和効果を取り入れた計算などを適用させて、水素化合

物における逐次構造相転移，金属転移圧，超伝導転移温度の高精度化を行うことも今後の重要な研究課題となる。

遺伝的アルゴリズムによる結晶構造の予測精度を高めるためには，①ユニットセルのサイズを大きくする，②集合の個体数を増やす，③世代数を増やすことが重要となる。しかし，第一原理計算は膨大な計算量が必要となるため，計算条件をある程度のところで妥協しなければならない。例えば 3.1 で示した硫黄-水素系の場合では，ユニットセル当たりにおける H_2S_2 の化学式単位数を 1 から 4 まで（原子数にすると 7 から 28 まで）に制限し，20 個体を使っておよそ 20 世代まで進化させるという条件の下で結晶構造予測を実行した。このように制限された条件下でも， $20(\text{個体}) \times 20(\text{世代}) \times 4(\text{化学式単位数の種類}) \times 4(\text{圧力点}) = 6400$ 回の構造最適化計算を実行する必要がある，ひとつの最適化に要する時間を 1 日とした場合，逐次的に計算を実行すれば 6400 日もの探索時間を要することになる。実際は，研究室のコンピュータ・クラスタを使っておよそ 50 個の最適化計算を同時に実行したため，概算で $6400/50 = 128$ 日まで探索時間を短縮させている。「世代」以外の部分は互いに独立しているので，これら全てを並列的に処理すれば最大で 1/320 まで（20 日まで）探索時間を短縮できる。従って「京」コンピュータや次世代のポスト「京」コンピュータのように膨大な計算資源を利用できるスーパーコンピュータの力を借りれば，ユニットセル内の原子数，個体数，世代数をもう少し増やした条件でも現実的な時間で結晶構造予測を行うことができるため，従来のコンピュータでは探索が困難な新物質相の発見に繋がると期待される。

2 元系水素化合物における超伝導の探索は中国・吉林大学の理論グループが第一原理計算を用いて絨毯爆撃的に行っている。しかし，3 元系以上の水素化合物を扱う場合は組み合わせが膨大となるため，このような力業の方法も一筋縄ではいなくなる。例えば 3 元系 ($\text{H}_x\text{A}_y\text{B}_{1-x-y}$ ，A と B は水素以外の任意の元素) の場合，元素 A，B を第 4 周期までに制限し，組成比を 5 種類に絞ったとしても $35 \times 34 \times 5 = 5950$ 個の化合物を調べる必要がある。計算に使うユニットセルのサイズが 2 元系より大きくなることを考慮すると，ひとつの化合物に対する結晶構造探索や超伝導計算に要する時間が数ヶ月に及ぶと予想されるため，絨毯爆撃的にこれらを調べるこ

とは不可能である。そこでこれを解決するために，機械学習やデータマイニングといった情報科学的手法を利用して物質探索を効率化するマテリアルズ・インフォマティクスによるアプローチが有効となる。最近，我々もこの研究に取り組んでおり，本稿で示した計算科学的手法を使って水素化合物の結晶構造，電子状態，超伝導性など各種データを収集してデータベースに集約し，それを基に遺伝的プログラミングという機械学習技法によって高温超伝導の候補を選出するという探索手法の構築を行っている。遺伝的プログラミングとは，ある問題に対する最適なプログラムや関数を探索できるように遺伝的アルゴリズムを拡張したものであり，プログラムや関数を木構造で表現して「交配」や「突然変異」を適用させる (Fig. 1 の表に示した GP を参照)。このようにスーパーコンピュータの能力と，進化論的手法に基づくマテリアルズ・インフォマティクスの方法を駆使することで物質探索の速度や精度を更に高め，従来では発見できないような複雑な系の超伝導性を解明することが今後の目標となる。

謝 辞

本稿で取り上げた研究を進めるにあたって，清水克哉氏，小田 竜樹氏，吉田 博氏，中西 章尊氏，鈴木 直氏から実験・理論に関する助言を頂いた。また本稿執筆の機会を与えて頂いた編集委員の方々に深く謝意を表する。本研究は，JSPS 科研費特別推進研究 (26000006)，若手研究 B (15K17707) 及び基盤研究 C (17K05541)，公益財団法人豊田理化学研究所「豊田理研スカラー」及び旭硝子財団自然科学系「研究奨励」，大阪大学基礎工学研究科未来研究ラボシステム「個人研究」の助成を受けたものであり，文部科学省ポスト「京」萌芽的課題 1「基礎科学のフロンティア極限への挑戦」の一環として実施したものである。

参考文献

- [1] A.P. Drozdov, M.I. Eremets, I.A. Troyan, V. Ksenofontov, S.I. Shylin: *Nature*, **525**, 73 (2015).
- [2] L. Gao, Y.Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R.L. Meng, D. Ramirez, C.W. Chu, J.H. Eggert, H.K. Mao: *Phys. Rev. B*, **50**, 4260(R) (1994).
- [3] G.M. Eliashberg: *Sov. Phys. JETP*, **11**, 696 (1960).

- [4] W.L. McMillan: Phys. Rev., **167**, 331 (1968).
- [5] P.B. Allen, R.C. Dynes: Phys. Rev. B, **12**, 905 (1965).
- [6] N.W. Aschcroft: Phys. Rev. Lett., **21**, 1748 (1968).
- [7] J.M. McMahon, D.M. Ceperley: Phys. Rev. B, **84**, 144515 (2011).
- [8] T. Ishikawa, H. Nagara, T. Oda, N. Suzuki, K. Shimizu: Phys. Rev. B, **90**, 104102 (2014).
- [9] N.W. Aschcroft: Phys. Rev. Lett., **92**, 187002 (2004).
- [10] J. Feng, W. Grochala, T. Jaron, R. Hoffmann, A. Bergara, N.W. Ashcroft: Phys. Rev. Lett., **96**, 017006 (2006).
- [11] C.J. Pickard, R.J. Needs: Phys. Rev. Lett., **97**, 045504 (2006).
- [12] M. Martinez-Canales, A. Bergara, J. Feng, W. Grochala: J. Phys. Chem. Solids, **67**, 2095 (2006).
- [13] M. Martinez-Canales, A. Bergara: High Pressure Res., **26**, 369 (2006).
- [14] Y. Yao, J.S. Tse, Y. Ma, K. Tanaka: Eur. Phys. Lett., **78**, 37003 (2007).
- [15] J.S. Tse, Y. Yao, K. Tanaka: Phys. Rev. Lett., **98**, 117004 (2007).
- [16] M.I. Eremets, I.A. Trojan, S.A. Medvedev, J.S. Tse, Y. Yao: Science, **319**, 1506 (2008).
- [17] Y. Li, J. Hao, H. Liu, Y. Li, Y. Ma: J. Chem. Phys., **140**, 174712 (2014).
- [18] D.M. Deaven, K. M. Ho: Phys. Rev. Lett., **75**, 288 (1995).
- [19] T.S. Bush, C.R.A. Catlow, P.D. Battle: J. Mater. Chem., **5**, 1269 (1995).
- [20] S.M. Woodley, P.D. Battle, J.D. Gale, C.R.A. Catlow: Phys. Chem. Chem. Phys., **1**, 2535 (1999).
- [21] S.M. Woodley: Struct. Bonding, **110**, 95 (2004).
- [22] A.R. Oganov, C.W. Glass: J. Chem. Phys., **124**, 244704 (2006).
- [23] J.H. Holland: in *Adaptation in Natural and Artificial Systems: An Introductory Analysis with Applications to Biology, Control, and Artificial Intelligence* (Ann Arbor, University of Michigan Press, 1975), p. 183.
- [24] C.W. Glass, A.R. Oganov, N. Hansen: Comp. Phys. Comm., **175**, 713 (2006).
- [25] T. Ishikawa, H. Nagara, T. Oda, N. Suzuki, K. Shimizu: Phys. Rev. B, **90**, 104102 (2014).
- [26] T. Ishikawa, T. Oda, N. Suzuki, K. Shimizu: High Pressure Res., **35**, 37 (2015).
- [27] T. Ishikawa, A. Nakanishi, K. Shimizu, H. Katayama-Yoshida, T. Oda, N. Suzuki: Sci. Rep., **6**, 23160 (2016).
- [28] P. Giannozzi *et al.*: J. Phys.: Condens. Matter, **21**, 395502 (2009).
- [29] Y. Li, L. Wang, H. Liu, Y. Zhang, J. Hao, C.J. Pickard, J.R. Nelson, R.J. Needs, W. Li, Y. Huang, I. Errea, M. Calandra, F. Mauri, Y. Ma: Phys. Rev. B, **93**, 020103(R) (2016).
- [30] D. Duan, Y. Liu, F. Tian, D. Li, X. Huang, Z. Zhao, H. Yu, B. Liu, W. Tian, T. Cui: Sci. Rep., **4**, 6968 (2014).
- [31] R. Akashi, M. Kawamura, S. Tsuneyuki, Y. Nomura, R. Arita: Phys. Rev. B, **91**, 224513 (2015).
- [32] I. Errea, M. Calandra, C.J. Pickard, J.R. Nelson, R.J. Needs, Y. Li, H. Liu, Y. Zhang, Y. Ma, F. Mauri: Nature, **532**, 81 (2016).
- [33] M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa, K. Shimizu, M.I. Eremets, A.P. Drozdov, I.A. Trojan, N. Hirao, Y. Ohishi: Nat. Phys., **12**, 835 (2016).
- [34] R. Akashi, W. Sano, R. Arita, S. Tsuneyuki: Phys. Rev. Lett., **117**, 075503 (2016).
- [35] P. Hou, X. Zhao, F. Tian, D. Li, D. Duan, Z. Zhao, B. Chu, B. Liu, T. Cui: RSC Adv., **5**, 5096 (2015).
- [36] H. Zhang, X. Jin, Y. Lv, Q. Zhuang, Y. Liu, Q. Lv, K. Bao, D. Li, B. Liu, T. Cui: Sci. Rep., **5**, 8845 (2015).
- [37] H. Liu, Y. Li, G. Gao, J. S. Tse, I.I. Naumov: J. Phys. Chem. C, **120**, 3458 (2016).
- [38] C. Chen, Y. Xu, X. Sun, S. Wang: J. Phys. Chem. C, **119**, 17039 (2015).
- [39] T. Ishikawa, M. Asano, N. Suzuki, K. Shimizu: Phys. Rev. B, **91**, 064512 (2015).
- [40] P. Loubeyre, R. Letoullec, J.-P. Pinceaux: Phys. Rev. Lett., **72**, 1360 (1994).
- [41] P. Loubeyre, R. Letoullec, D. Hausermann, M. Hanfland, R.J. Hemley, H.K. Mao, L. W. Finger: Bull. Am. Phys. Soc., **41**, 564 (1996).
- [42] Y. Yao, D. D. Klug: Phys. Rev. B, **83**, 020105 (2011).
- [43] J.P. Perdew, A. Zunger: Phys. Rev. B, **23** 5048 (1981).
- [44] M.S. Hybertsen, S. G. Louie: Phys. Rev. B, **34**, 5390 (1986).
- [45] H. Nguyen, Z. Chi, T. Matsuoka, T. Kagayama, K. Shimizu: J. Phys. Soc. Jpn., **81**, SB041 (2012).
- [46] H. Nagara, T. Ishikawa, Y. Yamada, T. Kotani: High Press. Res., **32**, 464 (2012).
- [47] I. Errea, M. Calandra, F. Mauri: Phys. Rev. Lett., **111**, 177002 (2013).

[2017年3月22日受付, 2017年4月14日受理]

© 2017 日本高圧力学会