特集 —— 水素化合物高温超伝導体の探索 ——

水素と水素化合物の金属相探索

Search for Metallic Phases of Hydrogen and Hydrides

阿部 和多加

Kazutaka ABE

The idea of looking for metallic states in hydrides rather than in pure hydrogen has remarkably increased the options for attaining the high-temperature superconductivity predicted by Ashcroft in 1968. This article presents a few viewpoints which might serve as a practical guide to searching new metallic hydrides which possess high superconducting transition temperatures. According to the Goldhammer-Herzfeld criterion, it is important to pay attention to unstable compounds at one atmospheric pressure because they can be good metals at high pressures. It is also helpful to make use of possible structural similarities of hydrides between the diagonally adjacent elements in the periodic table in order to control insulator-to-metal transition. The effects of anharmonic proton zero-point energy on stable structures are also discussed by applying the self-consistent harmonic approximation to solid hydrogen.

[hydrides, insulator-to-metal transition, superconductivity, ab initio calculations]

1. はじめに

水素化合物における高温超伝導の可能性が指摘されたのは意外に早く、Gilman の 1971 年の論文による[1]。Gilman の発想は、誘電率が大きな媒質中では水素の分子軸は伸びやすく、分子解離（即ち金属化）に至りやすいというものだった。そこでは、常圧で不安定な LiH_2F が高圧力で安定化され、水素よりも一桁小さい圧力で金属相が得られるとの予測が示されている。この提案がされたのは、Ashcroft [2] が金属水素の高温超伝導を予測してから約二年後のことだ。しかしその後しばらくの間、水素の代わりに水素化合物を金属化させるというアイディアは、それ程注目されてはいなかったようにみえる。実際、Gilman の論文の引用回数は 1971 年から 2000 年までの間で数回にしか達しておらず、2018 年現在でも合計 20 回程度の引用回数にとどまっている。

状況が大きく変わったのは、Ashcroft の 2004 年の論文[3,4]によるところが大きい。そこで高温超伝導体の候補として提案されていたのは、 BH_3 、

CH_4 、 SiH_4 、 GeH_4 等だ。これらが注目された理由は、まずは水素リッチだということがある。そしてもう一つの理由は、価電子数密度からの考察にある。価電子数密度を表す指標としては r_s がよく用いられるが、これは一価電子当りの体積を v_e として $v_e = (4\pi/3)(r_s a_0)^3$ (a_0 はボーア半径) で定義される。常圧の固体における r_s を比較すると、水素では 3.14 であるのに対し、 CH_4 、 SiH_4 、 GeH_4 はそれぞれ 2.18, 2.41, 2.51 と小さい r_s (高い価電子数密度) をもつ。Ashcroft はこれを chemical precompression と呼んだ。即ち化学的結合により、常圧で既に圧縮された状態にあるため、金属化に必要な圧力は水素に比べて低くなるとの考え方だ。ただこの解釈は、いつも正しいとは限らない。例えば第一原理計算によると、水素($r_s = 3.14$)は 400 GPa では既に金属化しているが、 CH_4 ($r_s = 2.18$)は水素より高い価電子数密度を持ちながら、500 GPa を超えても金属化しない。また、さらに高い価電子数密度をもつ NH_3 ($r_s = 1.91$)でも金属化圧力は 500 GPa を超え、 H_2O ($r_s = 1.87$)に至っては 1.5 TPa を超える。このように、水素化合物には水素より金属化しやすいものも

あるし、金属化しにくいものもあるというのが実状だ。

水素の代わりに水素化合物を対象とすることの本当の利点は、極端に言ってしまうと、選択肢が増えるという事実にあるかもしれない。これは単純であるが、かなり大事なことだ。実際この着眼点の変更により、2000年代中ごろから、金属水素化合物の研究は活発化した。そのきっかけとなったのは、2006年のFengらによる SiH_4 高压金属相の予測だろう[5]。彼らが示した SiH_4 金属相は、その後の計算では否定され、他の構造が安定相として提案されている。しかし、水素化合物の高温超伝導体としての可能性を、第一原理計算から初めて示した意義は大きい。そしてその9年後には、Drozdovらによって硫化水素の高温超伝導が発見された[6]。理論からは、非常に多くの水素化合物金属相が予測されている。その種類の多さから考えると、他にも高温超伝導体が実現されるとの期待は、自然な流れのように思える。本稿では、これまでの経緯を踏まえ、今後の金属水素化合物探索の方向性を探してみたい。

2. 高温超伝導に必要な条件

金属水素が高温超伝導体となり得る理由は、粗い議論ではあるが、超伝導転移温度(T_c)に関するBCSの式から理解することができる[2]。

$$T_c = 1.13\theta_D \exp\left(-\frac{1}{N(0)V}\right) \quad (1)$$

ここで θ_D はデ바이温度、 $N(0)$ はフェルミエネルギーにおける単位体積当りかつスピン当りの状態密度、 V は有効電子間引力の強さを表す。金属水素の場合、これら三つの量が全て大きな値をもつとの予測から、高温超伝導が期待されている。まず水素の質量が小さいため、デバイ温度 θ_D が高くなる。次に高密度であることから、単位体積当たりの状態密度 $N(0)$ が大きくなる。そして水素は一価の元素でありながら、アルカリ元素のように内殻電子をもたない。そのため価電子が原子核付近に局在し電子-イオン相互作用が強くなり、結果、フォノンを介した V も大きくなる。この三つの要因のなかでも、特にデバイ温度 θ_D は通常物質より一桁大きいため、 T_c の上昇には大きく寄与する。

高温超伝導に至るメカニズムとしては単純であるが、ただその前提となる水素の金属化がなかなか起かない。金属水素の可能性を最初に議論したのは

Wigner と Huntington であるが、彼らは金属化圧力を約 25 GPa と予測した[7]。これは現在から見ると低い圧力だが、ただ彼らも、この値は金属化圧力の下限としての意味合いで提示していたようだ。実際かなり高い予測値もあり、Alder と Christian は1960年に、水素の金属化圧力を 2 TPa と見積もっている[8]。いずれにしても、水素の高温超伝導が予測された当時、金属水素は天体内部には存在しても、実験室内での達成は無理と思われていた。このような中、そもそも純粋な水素である必要はないとの見解を示したのが Gilman である[1]。つまり、高温超伝導に必要な要素(即ち大きな θ_D , $N(0)$, V)がある程度保たれていれば、系にいろいろ変更を加えることは構わないはずだ。

この発想を拡大解釈すると、金属中に水素を混ぜることができれば、高温超伝導体になると考えることもできそう。そして実際、Pd に水素を含めることで超伝導が起きることが1970年代には発見されている[9]。Pd-H系では、水素の濃度とともに T_c が上昇し、組成がPdHに近づくと T_c は8-9 K程度に達する[10]。金属状態における水素の超伝導が、初めて実現された例であるとの見方もあった。ただ、この T_c の水素濃度依存性を外挿すると、純粋な水素でも T_c は22 K程度にとどまる[11]。高圧力ではないため、圧縮による単位体積あたりの状態密度 $N(0)$ の増加という効果はない。しかしそうだとすると、この T_c 値は、Ashcroftの議論から予想される金属水素の超伝導としては、やや低いという印象を受ける。

T_c が低い値にとどまる理由は、Fig. 1aに示されたPdHの状態密度の成分をみると理解できる。フェルミエネルギー($\epsilon - \epsilon_F = 0$)付近に着目すると、PdHの状態密度そのものは小さくはないが、水素の成分がほとんど存在しないのが分る。このような時、H原子の運動が電子-格子相互作用に寄与することはあまりない。なぜなら質量の違いから、H原子とPd原子の混成したフォノンは基本的にはほぼ現れないからだ。つまり、フェルミエネルギー付近の状態はH原子の運動と相互作用することなく、結果 V は低い値にとどまるし、 V に寄与するフォノンの振動数も低いものに限られる。類似する例は、他の水素化合物でも計算から示されている。Fig. 1b-dに示されているのは、PtH, ScH₃, ZrH₃の高压相の状態密度だ。いずれも金属相でありながら、フェルミエネルギーにおける状態に水素からの寄与

Fig. 1. (Color online) Total density of states (TDOS) per formula unit and partial density of states (PDOS) of H atoms in PdH (0 GPa), PtH (100 GPa), ScH₃ (135 GPa), and ZrH₃ (100 GPa).

はほとんどない。そして予測される T_c も、PtH (100 GPa) で 0.1 K [12], ScH₃ (135 GPa) で 0.0 K [13], ZrH₃ (100 GPa) [14] で 12.6 K と低い値にとどまる。以上の結果から高温超伝導には、水素が金属状態におかれるだけではなく、水素 1s 軌道が $N(0)$ に大きく寄与していることが必要と分る。

PdH では、第一原理計算で電子-格子相互作用を解析したとき、フォノンの非調和性を考慮すると結果が大きく変る。Errea ら [15] によると、調和近似では $N(0)$ と V の積が $N(0)V = 1.42$ と大きな値であるのに対し、非調和性を考慮した場合 $N(0)V = 0.27$ まで低下する。いま調和近似は妥当でないわけだが、調和近似で $N(0)V$ が大きくなるという結果は、 $N(0)$ における水素 1s 軌道の成分が小さくても、場合によっては高温超伝導があり得ることを意味しているようにも思える。だがこの大きな $N(0)V$ は、非調和性の無視により H 原子の運動が極端に低振動数側にシフトし、本来は存在しない H 原子と Pd 原子の混成したフォノンが現れることに起因する。さらにいえば、虚振動数のフォノンも一部の波数でみられる。つまりこの場合、調和近似での電子-格子相互作用の計算は、あまり意味をもたないと解釈すべきであろう。

3. 金属化のしやすさ

はじめに述べたように、水素化合物は、必ずしも水素より金属化しやすいわけではない。ただ、どの化合物が金属化しやすいかを、非常に粗くではあるが予測する手続きがあり、それは以下のように導かれる。まず、分子の分極率を α_M 、分子当りの体積を v_M とすると、Clausius-Mossotti の関係式から誘電率 ϵ は次のように表わされる。

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3v_M} \alpha_M \quad (2)$$

ここで物質が金属化すると誘電率が無限大となるので、金属化における体積は

$$v_M = \frac{4\pi}{3} \alpha_M \quad (3)$$

から見積もることができる。この関係式は、Goldhammer-Herzfeld (GH) の基準と呼ばれる [16]。導出過程から分るように、かなりの近似が含まれている。まず、Clausius-Mossotti の関係式を利用しているため、分子の空間的な広がりや分子間距離より小さいとされており、また、(巨視的扱いができない) 近距離球領域に含まれる分子からの局所場への影響は無視されている。さらに、分子の分極率として常圧の値を使い、その圧力依存性は考慮しない。実際の水素化合物固体へ適用することを考えると、使われている近似は非常に大胆であり、正確に金属化密度を予測することは難しいだろう。しかし、金属化のしやすさを、化合物間で相対的に比較することはある程度できる。

Table 1 には、いくつかの水素化合物の分極率、GH の基準から求まる金属化体積 v_M に対応する r_s^{GH} 値 (r_s^{GH})、実験または第一原理計算から得られた金属化圧力 (P_{exp} , P_{cal}) を表示している。水素の P_{exp} に関しては、実験の妥当性に異論が唱えられているようだ。しかし第一原理計算の値とそれ程大きな違いはないという理由から、ここではそれらの実験値を載せている。また、比較のため希ガス元素のデータも示している。H₂ は $r_s^{\text{GH}} = 1.38$ であるが、Table 1 でこれよりも小さな r_s^{GH} をもつのは、CH₄ ($r_s^{\text{GH}} = 1.27$), NH₃ ($r_s^{\text{GH}} = 1.21$), H₂O ($r_s^{\text{GH}} = 1.08$), He ($r_s^{\text{GH}} = 0.89$) の 4 つだ。そしてこれらの金属化圧力をみると、ヘリウムが別格なのは当然だが、確かに水素の値より高いことが分る。一方で、GH の予測と実験または第一原理計算との間には、ずれも存在する。例えば SiH₄, PH₃, H₂Se はお互いに近い r_s^{GH} をもつ

Table 1. Polarizabilities (α_M), r_s values corresponding to the metallization volumes estimated from the Goldhammer-Herzfeld rule (r_s^{GH}), and metallization pressures obtained from experiments (P_{exp}) and *ab initio* calculations (P_{cal}) for several hydrides and rare-gas elements. The polarizabilities are taken from Ref. [17], where the figure with (without) an asterisk means that the value is obtained from *ab initio* calculations (experiments).

Molecule	α_M ($\text{\AA}^3$)	r_s^{GH}	P (GPa)
H ₂	0.787	1.38	$P_{exp} = 360$ [18] $P_{exp} = 495$ [19]
B ₂ H ₆	5.227*	1.43	$P_{cal} = 220$ [20]
CH ₄	2.448	1.27	$P_{cal} > 520$ [21]
SiH ₄	4.777	1.59	$P_{cal} = 220$ [22]
GeH ₄	5.511*	1.67	—
NH ₃	2.103	1.21	$P_{cal} > 500$ [23]
PH ₃	4.237	1.53	$P_{exp} = 40$ [24]
H ₂ O	1.501	1.08	$P_{cal} = 1550$ [25]
H ₂ S	3.631	1.45	$P_{exp} = 96$ [26]
H ₂ Se	4.770	1.59	$P_{cal} < 80$ [27]
He	0.208	0.89	$P_{cal} = 25700$ [28]
Xe	4.005	1.50	$P_{exp} = 130\text{--}150$ [29,30]

が、SiH₄ だけで目立って高い金属化圧力がみられる。同じようなずれは、B₂H₆ と H₂S の間でも見られる。ただ大まかな振舞いとして、どの物質が金属化しやすいかみると、GH の基準は簡便でありながら思いのほか役に立つ。

GH の基準は、分極率が大きければ金属化しやすいということを意味している。確かに分極率は、電場に対する電子系の応答を表す量であり、ある意味、分子結合の弱さを示す量とも考えられる。分極率が大きいと、分子結合は弱く、金属化しやすいという説明は、直感的にも分かりやすい。さらに話を進めると、分子結合が弱いということは、分子としてより不安定であると解釈することもできる。そうであれば、GH の基準が示唆しているのは、不安定な分子は金属化しやすいということである。

このような推察から注目される物質として、例えば重元素の水素化合物がある。SnH₄, PbH₄, SbH₃, BiH₃ などは、極めて不安定な水素化合物として知られている。そして第一原理計算によると、これらの物質は（その安定性は別として）わずかな圧縮で

金属状態になる。問題は、安定相として存在できるかどうかだ。計算からは安定化圧力は SnH₄ で 96 GPa [31], PbH₄ で 120 GPa [32], SbH₃ で 150 GPa [33], BiH₃ で 250 GPa [33] とされており、これら金属相に関していえば、結局 100 GPa 程度かそれ以上の圧力は必要となるようだ。また、重元素が含まれることからフォノンの平均振動数が下がり、 T_c もそこまで高い値とはいえない。

ただ興味深い点は、これらの系ではかなりの低圧力でバンドギャップが閉じるため、安定化されるような圧力領域まで圧縮されると、バンド分散が非常に大きくなることだ。特に Pb, Bi 水素化合物では、電子構造が自由電子系に近い振舞いを示す [32,33]。このように自由電子系に近いとまではいえなくとも、バンド分散が大きい水素化合物は、いくつか予測されている。その一つが、高温超伝導が発見された SH₃ である。そして着目すべきは、SH₃ が重元素水素化合物と同様、常圧では不安定な物質だということだ。GH の関係式の解釈を広げていくと、常圧で不安定な物質、または常圧では存在しえないような物質が圧力下で現れたとき、非常に金属的な振舞いを示すという予想にたどり着く。水素の原子相も、ある意味これに対応するだろう。そして、そのような常圧で不安定な物質こそが、実は、高温超伝導の可能性を持っているのかもしれない。

4. 構造類似性、対角関係

これまで第一原理計算から提案された金属水素化合物で、300 GPa 以下で最も高い T_c を持つと予測されているのは YH₁₀ であり、その値は 300 K (250 GPa) を超える [34]。また、周期表で Y の下に位置する La でも、LaH₁₀ で T_c が 270 K (210 GPa) と予測されている [34]。これらの計算結果が報告される以前も、 T_c の最高値を示していたのは Y 水素化合物の YH₆ であり、その値は 251 K (120 GPa) であった [35]。また、Y の左上に位置する Ca でも、CaH₆ で 220 K (150 GPa) という値が見積もられている [36]。

このように高い T_c がみられることから、Y 周りの元素は最近詳しく調べられている。一方これらの元素では、高い T_c 以外にも興味深い振舞いがみられている。それは高圧力で、似通った構造の水素化合物が現れるということだ。具体的には、水素化される元素を X で表すと、I4/mmm 構造の XH₄, 及

び $Im\bar{3}m$ 構造の XH_6 がよく現れる。Table 2 には 2-4 族, 3-5 周期の元素に対して, $I4/mmm$ XH_4 , $Im\bar{3}m$ XH_6 が現れるのに必要な最小の圧力 $P_{\min}$ が示されている。SrH₆ と ZrH₆ に関しては $Im\bar{3}m$ 構造からの歪みが存在するが, これも歪みが小さいため類似する相とみなすと, Ti 以外で $I4/mmm$ XH_4 と $Im\bar{3}m$ XH_6 が予測されている状況だ。

Table 2 を眺めると, 左上から右下へと対角線上に並ぶ元素で, 粗くではあるが $P_{\min}$ が近い値を持つのが分る。XH₄, XH₆ のどちらも, Mg, Sc, Zr における $P_{\min}$ は, Ca, Y の $P_{\min}$ より高い。この結果からは, 右下がりの対角線上に並んだ元素の間で, ある化学的類似性 (対角関係) が存在すると推測できる。Ti で $I4/mmm$ XH_4 と $Im\bar{3}m$ XH_6 が現れないのに, Zr で予測されていることも, その傾向を示している。このような対角関係は, $I4/mmm$ XH_4 と $Im\bar{3}m$ XH_6 だけではなく, 他にもみられている。それは AlH₃ [41,42] と GeH₃ [43] での類似性

だ。AlH₃ は, 100 GPa 付近で $Pm\bar{3}n$ 構造をもつ金属相になることが, 理論と実験の両面から指摘されている。一方, GeH₃ では, $Pm\bar{3}n$ 構造またはそれをわずかに歪ませた $Cccm$ 構造が, 第一原理計算から予測されている。

対角関係は, 古くから化学分野で指摘されている性質である [44]。歴史的に主に着目されてきたのは, Li と Mg, Be と Al, B と Si において, 生成される化合物に類似性があることだ。また, 周期表で金属と非金属を分ける境界も, 右下がりの対角線状になっている。しばしば議論される化学的性質の一つであるが, その要因は明確には説明できていない。対角関係と関連する物理量として, イオン半径及び電気陰性度は良く指摘されている (Table 2)。例えば Mg, Sc, Zr の電気陰性度をみると, かなり近い値であるのが分る。イオン半径に関しては, Mg だけが Sc, Zn よりやや小さい値となっており, これが, Mg で少し高い $P_{\min}$ がみられる原因とも考えられる。ただこの見方もいつも正しいわけではなく, 大まかな傾向を説明する経験的なルールと捉える必要があるだろう。

対角関係が成り立つ可能性を意識することは, 新たな超伝導相探索の上で, 有効な指針になり得る。というのも, 対角的に隣り合う元素では価電子数が異なるため, 電子状態に質的な違いが現れるからだ。例えば上で挙げた AlH₃ と GeH₃ では, 価電子数の違いが T_c に大きな影響を与える [43]。AlH₃ は確かに高圧力で金属化するが, これは辛うじてバンドギャップが閉じたような電子状態を持っており, フェルミエネルギーにおける状態密度は非常に小さい (Fig. 2a)。実際に実験でも, 電気伝導度の測定から金属化は確認されているが, 4 K まで温度を下げてでも超伝導はみられていない [42]。また理論からは, 200 GPa 以上でギャップが開き非金属になることも予測されている [45]。ここで Al を Ge で置換すると, 価電子数の変化により, フェルミエネルギーにおける状態密度が著しく増加する (Fig. 2b)。この変化により, GeH₃ の T_c は 100 K 程度以上になると見積もられている。

ところで, MgH₄ は 235 GPa 以下で $Cmcm$ 構造をとると予測されている [46]。これは金属相であるが, フェルミエネルギーにおける状態密度が小さく, 高温超伝導はおそらく見込めない。一方 ScH₄ では, $Cmcm$ 構造は安定相としては現れず, つまりこのとき対角関係は成立していない。ただ ScH₄ にとっ

Table 2. Minimum pressures ($P_{\min}$) required to stabilize the $I4/mmm$ tetrahydrides and the $Im\bar{3}m$ hexahydrides (or their modifications) for group 2-4 and period 3-5 elements. The pressure data are taken from Refs. [13,35-38]. Asterisk indicates that the zero-point energy of ions is ignored in the estimate of the pressure. Electronegativities [39] and ionic radii [40] of the elements are also presented.

$P_{\min}$ (GPa) of $I4/mmm$ tetrahydrides		
MgH ₄ 235		
CaH ₄ <50*	ScH ₄ 160	TiH ₄ —
SrH ₄ <50*	YH ₄ 112	ZrH ₄ 210
$P_{\min}$ (GPa) of $Im\bar{3}m$ hexahydrides		
MgH ₆ 500		
CaH ₆ <150*	ScH ₆ 265	TiH ₆ —
SrH ₆ (R-3m) <250*	YH ₆ 110	ZrH ₆ ($I4/mmm$) <320
Electronegativities and ionic radii		
Mg 1.31, 0.66 Å		
Ca 1.00, 1.08 Å	Sc 1.36, 0.83 Å	Ti 1.54, 0.61 Å
Sr 0.95, 1.21 Å	Y 1.22, 0.98 Å	Zr 1.33, 0.80 Å

Fig. 2. (Color online) TDOS per formula unit and PDOS of H atoms in the $Pm\bar{3}n$ AlH_3 (150 GPa) and the Ccm GeH_3 (180 GPa).

て $Cmcm$ 構造は最安定ではないが、比較的低いエンタルピーをもつ構造ではある。このような場合、 MgH_4 に Sc をドーピングし、フェルミエネルギーをシフトさせるという発想はできるだろう。対角関係はいつでも成り立つわけではない。しかし準安定状態も含めて探っていけば、対角関係が意外に多く現れる可能性はある。もしそうであれば、金属–非金属転移をドーピングでコントロールすることも、金属相探索の手段の一つと見なせる。

5. 第一原理計算による金属相探索

5.1 構造探索手法

第一原理計算で、構造緩和が通常の手続きになったのは、1990年代の後半からだ。それでも安定構造を探す場合には、経験に頼っていくつかの初期構造を準備し、そこから構造緩和を行う程度だった。この状況が大きく変わったのは、2000年代半ば頃からである。系統的な第一原理構造探索法が開発され始め、今や構造を探す際、試行錯誤に頼ることはほとんどない。最近主に用いられている手法は、遺伝的アルゴリズムによる構造探索法[47]、粒子群最適化法[48]、そしてランダム構造探索法[49]などである。これらの手法はかなり有効であり、例えば既知の系に対して使用すると、それほど困難なく安定構造にたどり着くことが確認できる。

遺伝的アルゴリズムも粒子群最適化法も、数10個の構造からなるグループをあるプロセスに従って進化させながら、最終的に安定構造にたどり着く。つまりこの二つの手法を扱うときには、進化プロセ

スの設定が必要になる。例えば遺伝的アルゴリズムによる探索であれば、交叉、突然変異、原子置換などの操作を、グループ内のどれくらいの割合の構造に対しどの程度施すかという設定だ。進化プロセスの設定によっては、非常に効率的に安定構造にたどり着くこともあるだろう。ただ、効率的にたどり着くということは、言い換えると探索領域を制限していることになる。その制限の仕方が、物理的に必然的なものであれば良いが、進化プロセスと物理を結びつけるのは少し分りづらい。

これに対しランダム構造探索法は、初期構造の生成とその構造緩和を、単純に繰り返すだけだ。初期構造に対して制限は加えるが、この制限は原子間距離やセルの形（辺の長さや角度の範囲）など、物理的に分りやすいものに限られる。ランダム構造探索法は、際立って速やかに構造を見つけ出すというわけではない。しかし、安定して構造を探り出す傾向はあるといって良い。実際、 Zr 水素化合物において、粒子群最適化法で発見できなかった構造が、ランダム構造探索で見つけ出された例がある[37]。

ランダム構造探索法の効率を示す例として、 H (410 GPa) と SH_3 (250 GPa) に対する結果を Table 3 に示す。それぞれの探索セルに含まれる原子数 (n_{atom})、生成した全構造数 (N_{tot})、そのうち安定構造が現れた回数 (N_{stable})、及びそれらの比 ($N_{\text{stable}}/N_{\text{tot}}$)、即ち効率が表示されている。当然の傾向として、 n_{atom} が大きくなると効率は下がる。一方、 n_{atom} を小さくしすぎても、準安定状態に捕まりやすくなり効率が下がることがある。 H における $n_{\text{atom}}=4$ の場合がそれであり、このとき、500 GPa 付近で現れるはずの $Fddd$ 構造に捕まるケースが多かった。ただ、 n_{atom} が小さければ第一原理計算も速やかに遂行できるので、この効率低下は事実上大した問題とはならない。

粗く見積もると、単体であれば、30個程度の原子数なら数100回の構造生成で十分である。そして H と SH_3 の比較からは、2元素系になると効率が一桁程度下がるのが分る。Table 3 で最も効率が悪いのは、 SH_3 で探索セル内の原子数が $n_{\text{atom}}=16$ (SH_3 単位が4個) の場合であり、 $N_{\text{stable}}/N_{\text{tot}}=0.0034$ という値にとどまっている。ただこれも、初期構造に制限を加えると、著しく改善する。その制限とは、濃度や組成が不均一になる配置を避け、原子を一様に分布させるというものだ。これは特に高圧力の場合、初期構造として合理的な仮定といえ

Table 3. Efficiency of the random structure searches for H and SH₃; n_{atom} is the number of atoms in the simulation cell, N_{tot} the total number of structures generated randomly, and N_{stable} the number of occurrences of the stable structure. Asterisk in n_{atom} means that the search used the restriction that atoms are distributed evenly within the simulation cell.

Chemical formula	P (GPa)	Structure	n_{atom}	N_{tot}	N_{stable}	$N_{\text{stable}}/N_{\text{tot}}$
H	410	<i>Cmca</i> [50]	4	424	37	0.0873
			8	343	34	0.0991
			16	607	24	0.0395
			32	1935	21	0.0109
			32*	1697	22	0.0130
SH ₃	250	<i>Im$\bar{3}m$</i> [51]	4	261	42	0.1609
			8	476	24	0.0504
			16	1466	5	0.0034
			16*	1103	12	0.0109

る。具体的には、例えば SH₃ 単位が 4 個の場合であれば、シミュレーションセルを体積の等しい 4 つの領域に分割し、それぞれの領域に SH₃ 単位ひとつ分の原子をランダムに分布させている。またここでは使用していないが、初期構造における最小原子間距離を意図的に大きくとることで、一様分布に近づけるやり方もある[13]。 n_{atom} の数値にアスタリスク (*) をつけた欄が、一様分布の制限を加えた計算に対応する。SH₃ で $n_{\text{atom}} = 16$ の場合、一様分布の制限を加えると効率は $N_{\text{stable}}/N_{\text{tot}} = 0.0109$ となり、制限のない場合から約 3 倍上昇しているのが分る。水素は単体なので、一様分布の制限は、単に H 原子を均等にばら撒くということに対応する。今の場合、水素は 410 GPa で分子相ということもあり、一様分布の制限による効率上昇はそれほど劇的ではない。このように扱う系によって効率に違いはあるが、一様分布の制限をかけると、2 元素系でも $n_{\text{atom}} = 20$ 程度以下ならば、1000 回程の構造生成で対応できるとの感触を得ている。

遺伝的アルゴリズム、粒子群最適化法のように、構造の群れを発展させていく手法の場合、その探索過程には因果関係が存在する。これは並列計算へと拡張する際、扱いにくい箇所だ。一方、ランダム構造探索法は単純であるがゆえに、生成される全ての構造に因果関係がなく、完全な並列処理が可能だ。大規模並列が可能環境であれば、おそらくランダム

構造探索が最も有効な手法となるだろう。

5.2 非調和零点振動

水素を含む系では、陽子当りの零点エネルギー (ZPE) が 0.2 eV 程度になるため、安定構造を探るとき ZPE の評価が不可欠になる。現在の水素化合物の研究では、ZPE は調和近似で見積もるのが普通だ。しかしこの扱いがどの程度正しいかは、判断が難しい。例えば PdH の場合、上で言及したように調和近似ではフォノンが虚振動数を持ち、本来安定であるはずの *Fm $\bar{3}m$* 構造が力学的に不安定になってしまう。また実験でも、 T_c において逆同位体効果[9]が観測されている。調和近似が妥当でない系として PdH, PtH などが言及されることは多いが、これは特殊な例なのだろうか。

実は、純粋な水素を第一原理計算で扱う場合でも、調和近似で ZPE を見積もると実験と整合しない結果になる。それは、分子解離の予測値が低すぎるという問題だ。今のところ、分子解離は分子相の *Cmca* 構造[50]から、原子相の Cs-IV (*I4₁/amd*) 構造[52]または *Fddd* 構造[53,54]への転移で起きると考えられている。Cs-IV 構造と *Fddd* 構造は非常に近い構造であり、どちらを仮定しても分子解離圧はほとんど変らない。ここでは原子相として Cs-IV 構造を仮定し話を進めるが、ZPE を無視した場合、分子解離圧は 500 GPa 付近になり、これは実験と矛盾しない。一方、調和近似で ZPE を見積もると、分子解離圧は 290 GPa まで低下してしまう。実験では 290 GPa では分子解離していないため、計算上何かおかしいということになる。原因としてはいくつか考えられる。まず、分子相として *Cmca* 構造よりも安定な構造が存在し、それが未だ見つけられていないという可能性だ。ただ、最近の構造探索手法の進歩を考えると、これが要因であるとはあまり思えない。そうであれば、調和近似、密度汎関数法における交換相関項の扱い、断熱近似などが原因として挙げられる。

ここでは、非調和効果の影響について考察してみたい。非調和零点振動を扱う手法としては、self-consistent harmonic 近似 (SCHA) を使用する[55]。この手法では、Gibbs-Bogoliubov の不等式 $F < F_0 + \langle V_1 - V_0 \rangle_0$ から、自由エネルギーの上限を見積もる。ここで V_1 は多体の原子間ポテンシャルである。添え字 0 は参照系を意味しており、SCHA では参照系として調和振動子系を採用し、そのバネ定数を変

分パラメータと見なす。また、原子間ポテンシャル V_1 は、SCHa では二体ポテンシャルの和で書けると仮定する。そのとき自由エネルギー（の上限）の最小化は、一連の方程式を自己無撞着に解くことに帰着し、これが SCHa の名前の由来になっている。以下に示す計算では、陽子—陽子二体ポテンシャル構築のため、原子をランダム変位させたスーパーセルに対して第一原理計算を行った。各原子に働く力の差の二乗和が最小化されるよう、二体ポテンシャルを求めている。また Fig. 3 にその一部を示すように、二体ポテンシャルの作成は、各構造、各密度に対して実行している。

ところで Fig. 3 の二体ポテンシャルをみると、分子相の *Cmca* 構造で、分子軸長に対応する $1.4\text{--}1.5\text{ a}_0$ 付近に極小が無いのが分る。これは分子内引力が存在しないことを意味するが、しかしこの二体ポテンシャルで結晶を作ると、分子相は確かに再現される。即ち、高密度水素における分子相は分子内引力ではなく、分子間相互作用により形成されていることになる。この極小の消失は、多体効果を二体ポテンシャルに落とし込んだことに由来しているわけではない。実際同じような結果は、電子系の二次応答までを考慮した二体ポテンシャルでもみられている[56]。通常、水素で分子解離がなかなか起きないのは、水素の共有結合による分子内引力が非常に強いためとされる。しかしこの表現はあまり適切ではなく、水素の高圧分子相は、普通の分子とは異なる

るメカニズムで成り立っている可能性が高い。

Fig. 4 には、SCHa から見積もった分子解離圧を示している。非調和効果を考慮することにより、*Cmca* 構造から *Cs-IV* 構造への転移が、調和近似に比較して高圧側にシフトしているのが分る。分子解離圧は 360 GPa 付近であり、調和近似の場合より 70 GPa 上昇している。実験と比較すると、まだ分子解離圧としては低い。ただ、未だ取り入れていない大事な要素として、非調和効果を考慮した上での構造緩和がある。Fig. 3 では、*Cmca* 構造における分子軸長のみに関し、構造緩和を実行している。しかし構造の自由度は、*Cmca* 構造の方が *Cs-IV* 構造よりかなり多い。この事実を考えると、構造緩和を完全に実行した場合、分子解離圧はさらに高圧側へシフトするのではとも予想される。

以上の結果は純粋な水素に関するものだが、水素化合物で安定構造を探るときも、SCHa を適用してみることは必要だろう。ただ SCHa には、精度の良い二体ポテンシャル作成がなかなか難しいという困難がある。最近、この点を変更した手続きが、水素化合物で実行され始めている[12]。その手法では、原子間ポテンシャル V_1 が二体ポテンシャルの和で書けるとはせず、第一原理計算で逐一 V_1 を求めている。つまり、自由エネルギーの上限 $F_0 + \langle V_1 - V_0 \rangle_0$ を、第一原理計算による V_1 を用いて統計的平均操作から求め、直接最小化する。これは

Fig. 3. (Color online) Effective proton-proton potentials in the *Cmca* (molecular) and the *Cs-IV* (atomic) phases of solid hydrogen. The potentials are constructed from the data of *ab initio* calculations for supercells with random proton displacements, where the force matching method is used[50].

Fig. 4. (Color online) Comparison of enthalpies of the *Cmca* (molecular) and the *Cs-IV* (atomic) phases in solid hydrogen, where proton systems are treated in the clamped nuclei approximation, the harmonic approximation, and the SCHa.

Stochastic SCHA (SSCHA) と呼ばれている。主に非調和振動の T_c への影響を調べることに使われているが、第一原理計算での統計的平均操作がかなり大きな計算になるため、構造決定に利用するところまでは至っていない。ただ SSCHA は、必ずしも第一原理計算に頼る必要もなく、多体有効ポテンシャルでも実行できる。二体ポテンシャルが不十分な場合、三体も含めて精度の良い有効ポテンシャルが作成できれば、SSCHA から非調和 ZPE を求め、構造決定に役立てるという手続きも可能ではと考えている。

6. 終わりに

硫化水素では、Ashcroft による金属水素の高温超伝導の予測、そして Gilman の水素化合物に着目するというアイデアが、実験的に確認されたと言っているだろう。見つかった高温超伝導相が、SH₃ という通常とは異なる組成であることは、高压物理における多くの可能性を示唆している。実際、水素化合物を第一原理計算で調べると、高压力では様々な組成の物質が現れてくることを実感する。ある特定の元素だけに着目した計算でも、しばしば調べつくせないような感覚になることもあるが、これはある意味、高压分野における未開拓領域の広さという希望を表しているともいえる。特に高压力において、常圧では存在しない、超水素リッチな化合物が安定化される傾向は興味を引く。その中には、YH₁₀ など T_c が室温に達する物質[34]も予測されており、今後さらに T_c の上昇が見込めるかもしれない。

理論的側面からみると、水素を含む系を扱うことは、いろいろ難しい点がある。本稿で触れた、陽子の量子性からくる非調和振動はその一つだ。また、大きな零点振動が電子状態に与える影響も、本当のところは分っていない。断熱近似が妥当かという議論もある。高压分野に限らず、有機物、水素吸蔵合金など、水素を含む系が研究対象とされることは多いが、そこでも同様の問題は当然存在する。水素化合物の研究を通して既存の計算技術の問題点が明らかになり、さらなる改良が施されれば、思いのほか広い分野に影響を与えるのではとも期待している。

謝 辞

本研究の一部は、東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究により実施されたものである。

参考文献

- [1] J.J. Gilman: Phys. Rev. Lett., **26**, 546 (1971).
- [2] N.W. Ashcroft: Phys. Rev. Lett., **21**, 1748 (1968).
- [3] N.W. Ashcroft: J. Phys. Condens. Matter, **16**, S945 (2004).
- [4] N.W. Ashcroft: Phys. Rev. Lett., **92**, 187002 (2004).
- [5] J. Feng, W. Grochala, T. Jaron, R. Hoffmann, A. Bergara, N.W. Ashcroft: Phys. Rev. Lett., **96**, 017006 (2006).
- [6] A.P. Drozdov, M.I. Erements, I.A. Troyan, V. Ksenofontov, S.I. Shylin: Nature, **525**, 73 (2015).
- [7] E. Wigner, H.B. Huntington: J. Chem. Phys., **3**, 764 (1935).
- [8] B.J. Alder, R.H. Christian: Phys. Rev. Lett., **4**, 450 (1960).
- [9] T. Skoskiewicz: Phys. Status Solidi (a), **11**, K123 (1972).
- [10] J.E. Schirber, C.J.M. Northrup Jr: Phys. Rev. B, **10**, 3818 (1974).
- [11] S. Auluck: Lett. Nuovo Cimento, **7**, 545 (1973).
- [12] I. Errea, M. Calandra, F. Mauri: Phys. Rev. B, **89**, 064302 (2014).
- [13] K. Abe: Phys. Rev. B, **96**, 144108 (2017).
- [14] X.-F. Li, Z.-Y. Hu, B. Huang: Phys. Chem. Chem. Phys., **19**, 3538 (2017).
- [15] I. Errea, M. Calandra, F. Mauri: Phys. Rev. Lett., **111**, 177002 (2013).
- [16] K.F. Herzfeld: Phys. Rev., **29**, 701 (1927).
- [17] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 19, April 2018, Editor: Russell D. Johnson III, <http://cccbdb.nist.gov/>, DOI:10.18434/T47C7Z
- [18] M.I. Erements, A.P. Drozdov, P.P. Kong, H. Wang: arXiv:1708.05217 (2017).
- [19] R.P. Dias, I. F. Silvera: Science, **355**, 715 (2017).
- [20] K. Abe, N.W. Ashcroft: Phys. Rev. B, **84**, 104118 (2011).
- [21] G. Gao, A.R. Oganov, Y. Ma, H. Wang, P. Li, Y. Li, T. Iitaka, G. Zou: J. Chem. Phys., **133**, 144508 (2010).
- [22] M. Martinez-Canales, A.R. Oganov, Y. Ma, Y. Yan, A.O. Lyakhov, A. Bergara: Phys. Rev. Lett.,

- 102**, 087005 (2009).
- [23] C.J. Pickard, R.J. Needs: *Nature Materials*, **7**, 775 (2008).
- [24] A.P. Drozdov, M.I. Eremets, I.A. Troyan: arXiv:1508.06224 (2015).
- [25] B. Militzer, H.F. Wilson: *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 195701 (2010).
- [26] M. Sakashita, H. Yamawaki, H. Fujihisa, K. Aoki, S. Sasaki, H. Shimizu: *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1082 (1997).
- [27] J.A. Flores-Livas, A. Sanna, E.K.U. Gross: *Eur. Phys. J. B*, **89**, 63 (2016).
- [28] S.A. Khairallah, B. Militzer: *Phys. Rev. Lett.* **101**, 106407 (2008).
- [29] K.A. Goettel, J.H. Eggert, I.F. Silvera, W.C. Moss: *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 665 (1989).
- [30] R. Reichlin, K.E. Brister, A.K. McMahan, M. Ross, S. Martin, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff: *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 669 (1989).
- [31] G. Gao, A.R. Oganov, P. Li, Z. Li, H. Wang, T. Cui, Y. Ma, A. Bergara, A.O. Lyakhov, T. Iitaka, G. Zou: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **107**, 1317 (2010).
- [32] P. Zaleski-Ejgierd, R. Hoffmann, N.W. Ashcroft: *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 037002 (2011).
- [33] K. Abe, N.W. Ashcroft: *Phys. Rev. B*, **92**, 224109 (2015).
- [34] H. Liu, I.I. Naumov, R. Hoffmann, N.W. Ashcroft, R.J. Hemley: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **114**, 6990 (2017).
- [35] Y. Li, J. Hao, H. Liu, J.S. Tse, Y. Wang, Y. Ma, *Sci. Rep.*, **5**, 9948 (2015).
- [36] H. Wang, J.S. Tse, K. Tanaka, T. Iitaka, Y. Ma: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **109**, 6463 (2012).
- [37] K. Abe: *Phys. Rev. B*, **98**, 134103 (2018).
- [38] J. Hooper, T. Terpstra, A. Shamp, E. Zurek: *J. Phys. Chem. C*, **118**, 6433 (2014).
- [39] A.L. Allred: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 215 (1961).
- [40] E.J.W. Whittaker, R. Muntus: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 945 (1970).
- [41] C.J. Pickard, R.J. Needs: *Phys. Rev. B*, **76**, 144114 (2007).
- [42] I. Goncharenko, M.I. Eremets, M. Hanfland, J.S. Tse, M. Amboage, Y. Yao, I.A. Trojan: *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 045504 (2008).
- [43] K. Abe, N.W. Ashcroft: *Phys. Rev. B*, **88**, 174110 (2013).
- [44] G. Rayner-Canham: *Found. Chem.*, **13**, 121 (2011).
- [45] M. Geshi, T. Fukazawa: *Physica B*, **411**, 154 (2013).
- [46] D.C. Lonie, J. Hooper, B. Altintas, E. Zurek: *Phys. Rev. B*, **87**, 054107 (2013).
- [47] C.W. Glass, A.R. Oganov, N. Hansen: *Comput. Phys. Commun.*, **175**, 713 (2006).
- [48] Y. Wang, J. Lv, L. Zhu, Y. Ma: *Comput. Phys. Commun.*, **183**, 2063 (2012).
- [49] C.J. Pickard, R.J. Needs: *J. Phys. Condens. Matter*, **23**, 053201 (2011).
- [50] B. Edwards, N.W. Ashcroft, T. Lenosky: *Europhys. Lett.*, **34**, 519 (1996).
- [51] 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).
- [52] K. Nagao, H. Nagara, S. Matsubara: *Phys. Rev. B*, **56**, 2295 (1997).
- [53] H.Y. Geng, H.X. Song, J.F. Li, Q.Wu: *J. Appl. Phys.*, **111**, 063510 (2012).
- [54] T. Ishikawa, H. Nagara, T. Oda, N. Suzuki, K. Shimizu: *Phys. Rev. B*, **90**, 104102 (2014).
- [55] D.J. Hooton: *Phil. Mag. Ser. 7*, **46**, 422 (1955).
- [56] K. Nagao, S.A. Bonev, A. Bergara, N.W. Ashcroft: *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 035501 (2003).
- [2018年7月31日受付, 2018年9月19日受理]
© 2018 日本高圧力学会