

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K03868

研究課題名（和文）高温超伝導性を示す3元系水素化物の進化的探索

研究課題名（英文）Evolutionary search for high-temperature superconductivity in ternary hydrides

研究代表者

石河 孝洋（Ishikawa, Takahiro）

東京大学・大学院理学系研究科（理学部）・特任助教

研究者番号：40423082

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：高温超伝導の候補物質であるK-Sc-H系について第一原理計算と進化的アルゴリズムを使って超伝導性の検証を行った。まず、系の安定組成及び安定構造を進化的アルゴリズムで同時探索する独自の метод論とその計算コードの開発を行った。これを150 GPaにおけるK-Sc-H系へ適用させた結果、実験で合成可能なエネルギー領域に含まれる準安定相としてK₂ScH_x（ $x = 42-46$ ）が得られた。これらは全てバンドギャップの閉じた金属状態であり、超伝導性を示すことが確認できた。これらのうち最も高い超伝導転移温度を示すのはK₂ScH₄₃であり、超伝導転移温度は116 Kとなることを予測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

室温超伝導の実現は社会が抱えるエネルギー問題・環境問題を改善するための重要な目標であり、ランタン水素化物で260 Kの高温超伝導が発見されたことによって室温超伝導の新たな候補のひとつとして水素化物が注目されている。本研究では研究例の少ない3元系に焦点を当て、新規水素化物超伝導の探索を実施し、K-Sc-H系で100 Kを超える新物質を予測することに成功した。この研究で得られた知見や計算データは更なる高温超伝導物質の探索に活用できる。また、進化的アルゴリズムで新物質を発見できたことは物質科学分野だけでなく人工知能分野や産業界、一般社会にも大きな意義がある。

研究成果の概要（英文）：I verified superconductivity of the K-Sc-H ternary system, which has been considered as a potential candidate for high-temperature superconductivity, using first-principles calculations and evolutionary algorithms. First, I developed a methodology for efficient exploration of stable compositions and structures in compounds and its calculation code and applied it to the K-Sc-H system at 150 GPa. As the results of the search, I found K₂ScH_x ($x = 42-46$) as metastable phases which can be synthesized by high-pressure and high-temperature experiments. All the ternary hydrides show the superconductivity and the highest value of the superconducting critical temperature is predicted to be 116 K in K₂ScH₄₃.

研究分野：計算物質科学

キーワード：水素化物 高温超伝導 組成・構造探索 進化的アルゴリズム

1. 研究開始当初の背景

水素を活用して革新的機能を創出する研究は社会が抱えるエネルギー問題・環境問題を解決するための重要な取り組みのひとつであり、その最たる例のひとつとして「水素化物高温超伝導」が挙げられる。例えば硫黄単体における超伝導転移温度の最高値は 17 K であるが、硫黄水素化物にすると 203 K まで最高値が大きく上昇する[A. P. Drozdov *et al.*, *Nature* 525, 73 (2015)]。2015 年におけるこの発見を機に水素化物高温超伝導の探索が世界中で開始され、2019 年には、170 GPa 以上まで圧縮したランタン水素化物で更に高温となる 250-260 K で高温超伝導が観測され[A. P. Drozdov *et al.*, *Nature* 569, 528 (2019), M. Somayazulu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 027001 (2019)]、166 万気圧まで加圧したイットリウム水素化物でも 224 K の超伝導が発見された[I. A. Troyan *et al.*, arXiv:1908.01534 (2019)]。このように室温超伝導まであと一歩というところまで迫っており、実験と計算による研究が加速している。

これらの結果から、水素化物で超伝導転移温度はどこまで上昇するか、常圧下で高温超伝導性が得られるか、といった学術的問いが生じる。水素は最小の元素であるために高圧力下での制御、測定、解析が困難であり、更なる高温超伝導水素化物の探索は難航している。また、超高压のために実験にはダイヤモンドアンビルセルを使用する必要があるが、一回の実験でダイヤモンドが割れてしまうことが多いため、実験のコストがかかる。そこで、第一原理計算で候補物質を実験に先行して予測し、得られた結果を実験研究者にフィードバックして探索を効率化する必要がある。2 元系水素化物の超伝導については中国のグループを中心に第一原理計算を用いた人海戦術に基づく「しらみつぶし探索」が行われている。それらの結果を独自にまとめると 62 種類以上の元素が水素化によって超伝導化すると予測されている (Fig. 1) [T. Ishikawa *et al.*, *Phys. Rev. B* **100**, 174506 (2019)]。注目すべき点は、第 2、3 族元素の Mg、Ca、Y、La、Ac は多量の水素と化合し、200 K を超える超伝導転移温度が得られることである (Fig. 1 右上)。これらはすべて 150 GPa 以上の高圧力が必要となる。现阶段では YH₁₀ で得られる 265 K が McMillan の式で得られる超伝導転移温度の最高値となる。ところが 2019 年に、250 GPa まで圧縮した 3 元系水素化物 Li₂MgH₁₆ において 2 元系を凌駕する 473 K の超伝導が予測された[Y. Sun *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 097001 (2019)]。2 元系では超伝導転移温度の最高値が加圧とともにほぼ線形的に増大するが (Fig. 1 右下) Li₂MgH₁₆ はこの傾向から大きく逸脱するため、低圧力下でも高温超伝導が期待できる。このように 3 元系水素化物は高温超伝導の可能性を大きく広げるため、上述の問いに対する答えを得るための最適な研究対象であり、世界規模で探索が行われている。

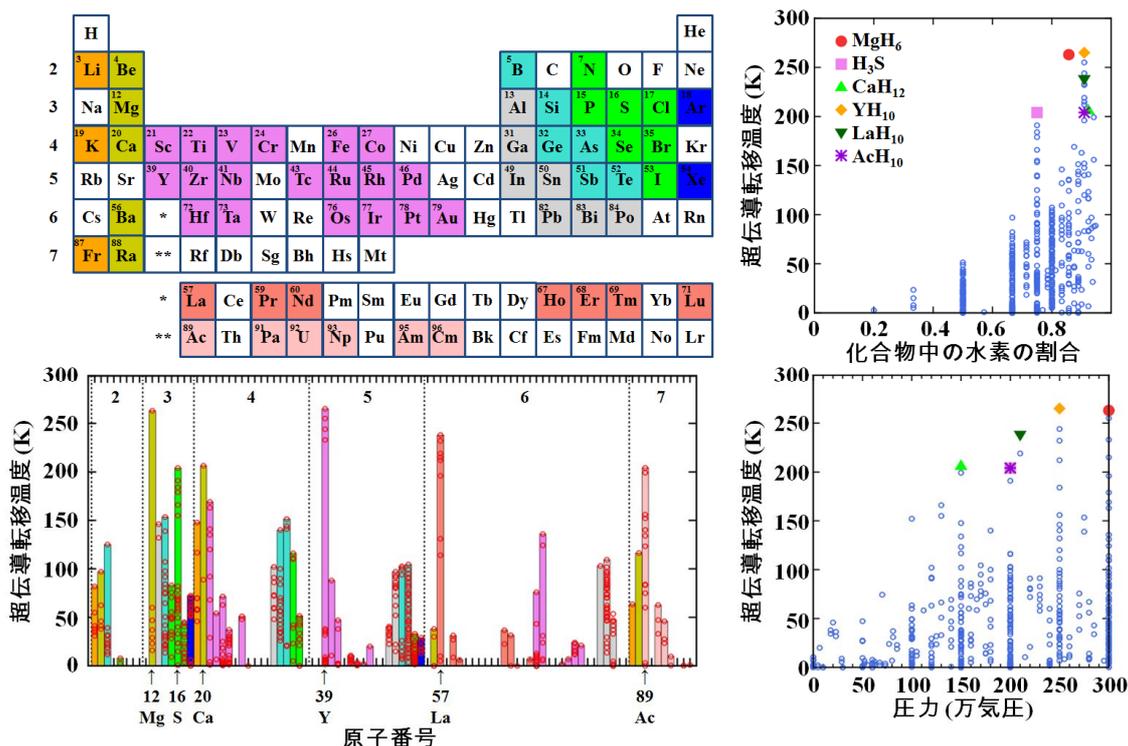


Fig. 1 文献から収集した 2 元系水素化物の超伝導に関する計算データ。周期表で色付けた元素で超伝導が予測されている。第 2 族 (Mg、Ca) と第 3 族 (Y、La、Ac) の水素化物で 200 K を超える超伝導が得られる。化合物中における水素の割合が大きいほど、高圧力がかかるほど超伝導転移温度が高くなる。

2. 研究の目的

物質科学とデータ科学の融合によって材料探索の高速化・高精度化を目指す「マテリアルズ・インフォマティクス」が最近注目されている。我々はこれまでの研究で、ダーウィンとウォレスが提唱した生物の進化のメカニズム（交配、突然変異、淘汰など）を模倣して問題の最適解を発見する進化的アルゴリズム（遺伝的プログラミング及び遺伝的アルゴリズム）に着目し、これを活用した独自のマテリアルズ・インフォマティクスの基盤構築を行い、水素化物における新規超伝導物質の探索に適用した[T. Ishikawa *et al.*, Phys. Rev. B **100**, 174506 (2019)]。本研究課題では、この方法を高温超伝導の可能性が高い第 1-4 族元素で構成される 3 元系水素化物に適用させることによって、水素化物について「超伝導転移温度はどこまで上昇するか？ 常圧下で高温超伝導性が得られるか？」という学術的問いに対する答えを見つけ出すことを目的とする。

3. 研究の方法

これまでに、科研費若手研究（B）（H25-26、H27-28）、基盤研究（C）（H29-31）の課題を遂行して、水素系における圧力誘起超伝導の研究、進化的アルゴリズムを用いた結晶構造探索手法及びマテリアルズ・インフォマティクスによる物質探索手法の開発及びそれらのコード開発に取り組んだ。本研究ではこれらの計算コードと第一原理電子状態計算コードパッケージの Quantum ESPRESSO を使用して高温超伝導を示す 3 元系水素化物の探索を行う。

4. 研究成果

研究背景のところでも述べたように、2 元系では第 2、3 族元素の水素化物で 200 K を超える超伝導が予測されている。これまでの研究において、水素化物の物理的・化学的性質に関するデータを文献や自身の計算によって収集し、それを基に遺伝的プログラミング(GP)を使って超伝導転移温度と相関の強い評価値を与える関数(超伝導性予測器)を作成した。この予測器を使って 3 元系水素化物における高温超伝導の候補を回帰分析で選出したところ、ストロンチウム(Sr)-ジルコニウム(Zr)-水素(H)系、ナトリウム(Na)-アルミニウム(Al)-H 系、バリウム(Ba)-セリウム(Ce)-H 系、カリウム(K)-スカンジウム(Sc)-H 系、ラジウム(Ra)-トリウム(Th)-H 系などが得られた。一方、作成した超伝導性予測器は水素化物の安定性を予測できないため、2020 年度は安定組成及び安定構造を進化的アルゴリズムで同時探索する独自の方法論を開発し、その計算コードの開発を行った (Fig. 2) [T. Ishikawa and T. Miyake, Phys. Rev. B **101**, 214106 (2020)]。我々はこの手法を「形成エネルギー凸包の進化的構築手法」と名づけた。これによって形成エネルギー凸包上に出現する蓋然性の高い水素化物をデータ駆動で効率良く調べることができると、GP で作成した予測器による候補選出と併用することによって、水素化物高温超伝導の探索を更に高精度化できる。

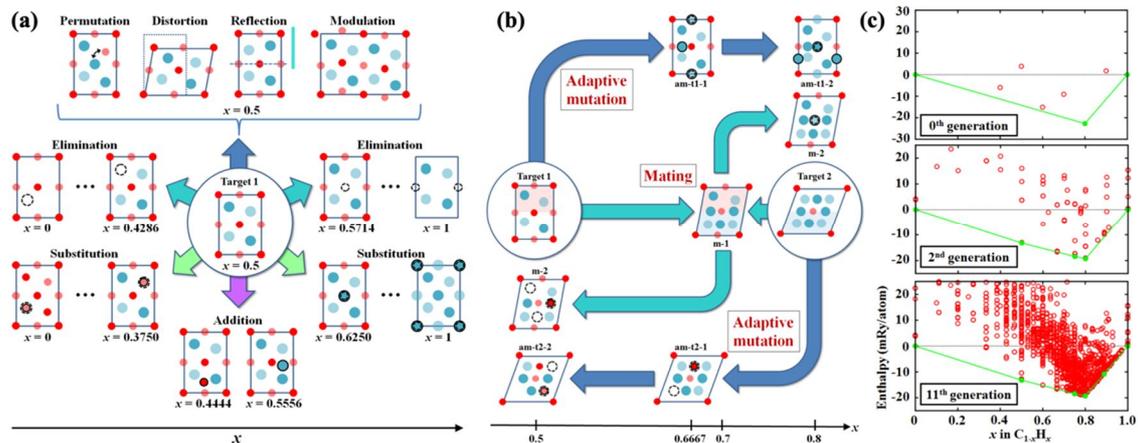


Fig. 2 本研究課題で開発した形成エネルギー凸包の進化的構築手法。(a) 凸包までのエネルギー差が小さい領域に存在する集団の中からターゲットをひとつ選出し、「突然変異」によって様々な組成比をとる結晶構造を生成。(b) 集団の中からターゲットをふたつ選出し、「交配」及び「適応的突然変異」によってそれらの情報を受け継いだ結晶構造を生成。(c) この手法を炭素-水素系に適用させた例。初期世代（第 0 世代）では組成比と結晶構造をランダムに生成。世代を追うごとに緑線で表した形成エネルギー凸包が最適なものへと進化していく。形成エネルギー凸包上に存在する安定相だけでなく、その近傍に存在する準安定相も探索できる。

2021年度はこの新手法を上述の高温超伝導の候補である K-Sc-H 系へ適用させ、高圧安定相及び準安定相と高温超伝導相の探索を実施した。圧力は、多くの水素化物で高温超伝導が安定化する 150 GPa に設定した。探索を行った結果、形成エネルギー凸包上に出現する安定な 3 元系水素化物は得られなかったが、凸包までのエンタルピー差 ΔH が 2.64 mRy/atom 以下の領域に存在する準安定相として高水素濃度化合物の KScH_{32} と K_2ScH_x ($x = 42-46$) が得られた (Fig. 3)。Inorganic Crystal Structure Database 及び Materials Project に登録されているデータの解析によって、 $\Delta H \leq 2.64$ mRy/atom の領域に含まれる化合物は実験で合成できる可能性が高いことが報告されているため [Y. Wu *et al.*: Energy Environ. Sci. **6**, 157 (2013)], これらの水素化物も高温高圧合成法によって得られると期待できる。また、Sc よりも K の濃度が高い水素化物の方が合成しやすいことも予測できる。 KScH_{32} はバンドギャップが開いているため超伝導にならないが、 K_2ScH_x ($x = 42-46$) は全てギャップの閉じた金属状態であり、超伝導性を示すことが確認できた。これらの内、最も高い超伝導転移温度を示すのは $\text{K}_2\text{ScH}_{43}$ であり、超伝導転移温度は 116 K となることを予測した。また、この探索によって 2 元系 KH_{10} について先行研究で予測されている構造よりもエンタルピーが低い結晶構造を発見し、超伝導転移温度が 110 K となることを予測した。これら高温超伝導性を示す水素化物の構造を Fig. 4 に示す。

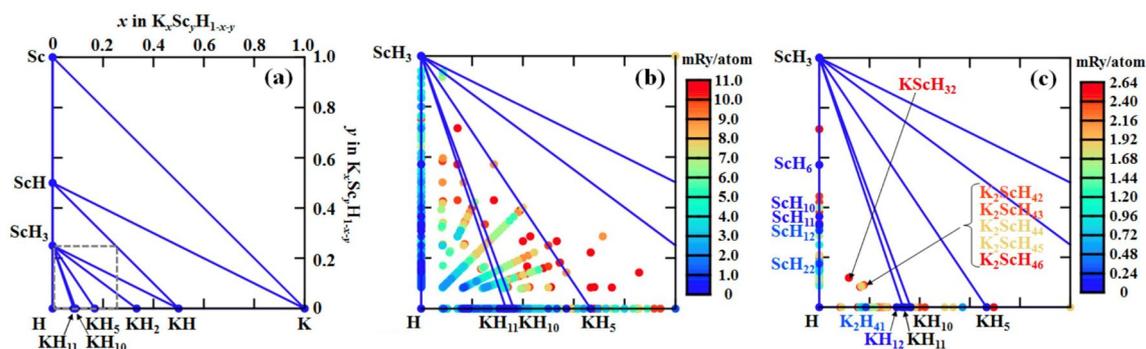


Fig. 3 (a) 形成エネルギー凸包の進化的構築手法を 150 GPa における K-Sc-H 系に適用させて得られた結果。凸包を z 軸 (形成エンタルピーの軸) に沿って xy 面に投影しており、青ドットが凸包上に出現する安定相を表している。(b) 高水素濃度領域 (a) の点線枠内) で且つ凸包までのエンタルピー差 (ΔH) が 11.0 mRy/atom の領域に含まれる準安定相。 ΔH の大きさによって色分けしている。(c) ΔH を 2.64 mRy/atom まで絞った結果。 KScH_{32} と K_2ScH_x ($x = 42-46$) が出現。

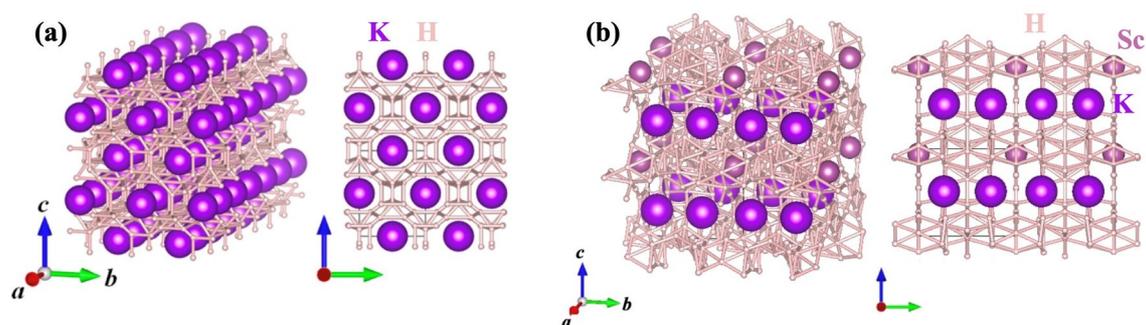


Fig. 4 100 K を超える超伝導転移温度が得られた水素化物の結晶構造。(a) 直方晶 *Immm* 構造をとる KH_{10} 。先行研究で報告されている結晶構造と同じ空間群に属するが、セルサイズが 3 倍大きくなっているため *Immm-3* と名付けて区別する。150 万気圧下における超伝導転移温度は 106 K となる。(b) 単斜晶 *Pm* 構造をとる $\text{K}_2\text{ScH}_{43}$ 。超伝導転移温度は 116 K を示す。

2022 年度は、水素化物で顕著となる零点振動エネルギーを加えることによって、 KH_{10} と K_2ScH_x ($x = 42-46$) の相安定性がどのように変化するかを調べた。その結果、 KH_{10} は零点振動エネルギーを加えても形成エネルギー凸包上に存在する安定化合物となっており、 K_2ScH_x ($x = 42-46$) については、 $\text{K}_2\text{ScH}_{42}$ 以外は全て凸包までのエンタルピー差が 0.2-0.4 mRy/atom だけ減少し、安定化の方向に向かうことがわかった。また、これらの水素化物について 170 GPa で超伝導転移温度を計算したところ、 $\text{K}_2\text{ScH}_{42}$ 以外は僅かに増大し、 KH_{10} で 110 K、 $\text{K}_2\text{ScH}_{43}$ で 127 K という結果が得られた。

3年間の研究成果をまとめると、K-Sc-H系では超伝導転移温度が100 Kを超える3元系水素化物が得られると期待でき、GPで作成した超伝導性予測器による推定結果と定性的に一致することがわかった。また、KH₁₀については先行研究を更新する新しい結果も得られた。今後はこれらの結果をまとめて論文化し、それ以外の候補についても同様のアプローチで高温超伝導の検証を行う予定である。また、2023年3月8日に窒素(N)ドーピングしたルテチウム(Lu)水素化物が1 GPaで290 Kで超伝導を示すという実験論文がNature誌で発表された。これは常圧近傍で室温超伝導が得られることを意味し、非常に大きなインパクトを与えたため様々な実験グループ・理論グループによって検証が行われている。しかし、現在のところ室温超伝導が再現できたという報告はなく、更なる議論が必要となっている。今後は、本研究課題を遂行して開発した形成エネルギー凸包の進化的構築手法をLu-N-H系に適用させて独自に検証を行うことを計画している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ishikawa Takahiro, Miyake Takashi	4. 巻 101
2. 論文標題 Evolutionary construction of a formation-energy convex hull: Practical scheme and application to a carbon-hydrogen binary system	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 214106
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.101.214106	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 T. Ishikawa
2. 発表標題 Search for superconducting hydrides by materials informatics
3. 学会等名 10th Asian Conference on High Pressure Research（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石河孝洋
2. 発表標題 進化的アルゴリズムの物質科学への応用
3. 学会等名 兵庫県立大学大学院理学研究科第2回マテリアルズインフォマティクス研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石河孝洋, 三宅隆
2. 発表標題 データ駆動による水素化物高温超伝導の探索
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石河孝洋、三宅隆
2. 発表標題 進化的アルゴリズムによる水素化物高温超伝導の探索：カリウム-スカンジウム-水素系
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石河孝洋
2. 発表標題 進化的アルゴリズムによる新物質探索
3. 学会等名 第11回材料系ワークショップ（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahiro Ishikawa
2. 発表標題 Search for high-temperature superconducting hydrides by materials informatics
3. 学会等名 Frontiers of Computational Physics from meV to MeV（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石河孝洋
2. 発表標題 進化的アルゴリズムによるH-K-Sc系の超伝導探索
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石河孝洋
2. 発表標題 高圧力下水素化物における高温超伝導
3. 学会等名 東京大学駒場物性セミナー2022年度秋学期第4回（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石河孝洋
2. 発表標題 進化的アルゴリズムによる新物質探索:水素化物高温超伝導への応用
3. 学会等名 ハイドロジェノミクス第9回若手育成スクール（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 日本高圧力学会	4. 発行年 2022年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 500
3. 書名 高圧力の科学・技術事典	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関