

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03437

研究課題名（和文）高密度水素・水素化合物における非調和格子振動の解析手法開発と構造探索への応用

研究課題名（英文）Development of methods for analyzing anharmonic phonons and their application to structure searches in dense hydrogen and hydrides

研究代表者

阿部 和多加（Abe, Kazutaka）

東北大学・電気通信研究所・准教授

研究者番号：00361197

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：Self-consistent harmonic 近似による非調和格子振動解析手法を開発し、陽子の零点エネルギーの影響も含め、高圧水素原子相の構造を第一原理計算により調べた。この解析から、水素は約3.5 TPa付近で等方的な構造へと転移し、そこでは非調和効果のため、5つの等方的構造が近いエンタルピーで競合していることが分った。また候補のひとつであるbcc構造は、調和近似では233 TPaまで力学的に不安定だが、非調和性により5.8TPaで安定化されるとの予測が得られた。これらの結果は、非調和零点エネルギーが水素の相図に大きく影響することを示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素を含む系を理論的に扱うのは意外に難しく、それは主に陽子の量子性に由来する。このため水素、水素化合物の物性予測では、量子性を調和近似の範囲に留めるか、または非調和性を含めた大規模解析を限られた構造に対して行うかのどちらかであった。本研究ではこの量子性を、非調和効果も含めて簡便に扱う手続きを提示している。水素化合物は、最近では高温超伝導体としての可能性から注目されている。また水素吸蔵合金は、燃料電池との関連から活発に調べられている。水、有機物など、水素を含む系は豊富で身近でもある。本研究成果は、これら多様な物質と関連するものであり、その適用範囲は広範囲に及ぶと期待できる。

研究成果の概要（英文）：Ab initio methods to analyze anharmonic phonons are developed by using the self-consistent harmonic approximation and applied to the investigation of structures of dense atomic hydrogen. The analysis shows that hydrogen is transformed into an isotropic phase at 3.5 TPa, where five isotropic structures are quite competing with close enthalpies owing to the anharmonic effects. Also, anharmonicity is found to stabilize the bcc structure dynamically at 5.8 TPa although it is unstable up to 233 TPa in the harmonic approximation. The findings suggest the importance of anharmonicity in discussing the phase diagram of dense hydrogen.

研究分野：物性理論

キーワード：非調和格子振動 水素および水素化合物 高圧 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

水素、水素化合物の高圧金属相は、高温超伝導との関連から最近注目を集めている。金属水素が高温超伝導を示す可能性は、1968年 Ashcroft により初めて予測された [Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **21**, 1748 (1968)]。また 1971 年には Gilman が、同様の超伝導のメカニズムが水素化合物にも適用できることを指摘している [Gilman, Phys. Rev. Lett. **26**, 546 (1971)]。これらの予測の正しさは 2015 年、硫化水素の実験において確認され、その超伝導転移温度は 150 GPa で $T_c = 203$ K と報告された [Drozdov *et al.*, Nature (London) **525**, 73 (2015)]。後の実験から、硫化水素の超伝導相は SH_3 の組成をもつとの認識でほぼ一致している。また 2019 年には、 LaH_{10} において 180 GPa で $T_c = 260$ K が観測されている [Somayazulu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **122**, 027001 (2019)]。どちらも、常圧では安定に存在しえない組成である。これらの物質が高圧で安定化され、かつ高温超伝導を示すことは、実験に先立って第一原理計算から予測されていた。高圧分野において、第一原理計算が重要な役割を果たしていることが、この事実から窺えるだろう。

一方、第一原理計算で予測されていながら、実験ではその物質が未だ確認されないという例も、実を言うと多い。例えば LaH_{10} と一緒に提案された YH_{10} では、 T_c の計算値は 250 GPa で室温を超える。しかし YH_{10} が現れ高温超伝導が観測されたとの報告はまだない。また、純粋な固体水素の圧力誘起分子解離を第一原理計算で調べたとき、陽子の零点エネルギー (ZPE) を調和近似で扱えば、分子解離圧の見積りは 300 GPa を下回る。分子解離が起きれば水素は金属化するはずだが、しかしこの圧力付近で水素が金属化していないことは実験から確認されている。このような第一原理計算と実験の食い違いの原因は、以下のようにいくつか考えられる。

- (1) 第一原理計算による構造探索で扱える基本単位格子の大きさ、組成に限界がある。
- (2) 密度汎関数法による第一原理計算において局所密度近似等を用いている。
- (3) 水素原子核の量子効果が計算において十分に考慮されていない。
- (4) 実験が安定状態にたどり着けず、準安定状態につかまる。また組成の制御が難しい。

ここに挙げた要因のなかで、理論における問題点は(1)、(2)、(3)だ。どの要因もその可能性を排除することはできず、今後調べていく必要がある。ただ、(3)の原子核量子効果の扱いが安定構造に影響を与え得ることは、固体水素の計算で確かにみられている [阿部和多加, 高圧力の科学と技術 **28**, 281 (2018)]。また電子-格子相互作用を起源とした超伝導という視点からも、原子核の量子効果は興味を引く問題である。

現在の高圧水素化合物の理論研究でも、上述のとおり水素の量子性を全く無視している訳ではなく、格子振動を調和近似で扱い ZPE を考慮している。しかし量子性が大きいということは、零点振幅も大きい訳であり、必然的に非調和性の影響は無視できない。実際、調和近似による計算と非調和性を含めた計算を比べたとき、陽子当りの ZPE の違いは 10 meV のオーダーになる。これは一原子当りの構造間エネルギー差と同じオーダーだ。また、調和近似では虚振動数フォノンをもつ構造が、非調和性を考慮すると安定化されるという例もある。非調和性を含めて原子核の ZPE を評価すれば、これまで水素および水素化合物に対して提案されてきた相図のうち、そのいくつかは大きく様子を変えてしまうかもしれない。

2. 研究の目的

本研究では、高圧水素及び水素化合物に対する第一原理構造探索を目的とし、より信頼性が高くかつ簡便な非調和 ZPE の解析手法を開発する。非調和振動の扱いには self-consistent harmonic 近似 (SCHA) を用いる。この手法は、Gibbs-Bogoliubov 不等式から自由エネルギーの上限を求めるものである。摂動的手法に頼らず非調和性の解析ができるため、水素のように原子の振幅がかなり大きな場合にも適用できる。

高圧水素化合物に対する SCHA による解析はこれまでも行われている。その手法では、Gibbs-Bogoliubov 不等式に現れる原子間ポテンシャルの平均操作をランダム・サンプリングで実行することから、stochastic SCHA (SSCHA) とも呼ばれている [Errea, Calandra, and Mauri, Phys. Rev. B **89**, 064302 (2014)]。ただしそれらの研究は、既に提案されている構造に関して精度を高めるという意味合いが強く、未知の構造を広範囲に探索するところまでには至っていない。その理由は、平均操作のサンプルとして第一原理計算から得られたエネルギー値を利用しているため、サンプルの準備にかなりの計算が必要となるからだ。この第一原理に基づいた SSCHA の他に、陽子の量子性を理論的に扱う手法としては、拡散量子モンテカルロ法、経路積分量子モンテカルロ法、第一原理経路積分分子動力学などが思いつく。ただいずれも計算量が大きいと、組成、構造などターゲットを絞り込んだあとでの精密計算という意味合いが強い。しかし、陽子の零点振動の非調和性は、組成や構造そのものを変える程の大きさがある。未知の相を探るといった目的からすれば、やや精度が粗くとも、構造を絞り込む前段階で非調和効果の評価が可能になるような手法開発の意味は大きいと捉えている。

3. 研究の方法

非調和零点振動の解析には SCHA を用いる。この手法は Gibbs-Bogoliubov 不等式、すなわち $F < F_0 + \langle V - V_0 \rangle_0 \equiv F_t$ から自由エネルギー F の上限 F_t を求めるものだ。ここで V は原子間ポテンシャルを表し、添え字 0 は参照系を表す。SCHA では参照系として、調和格子振動系を採用する。即ち、dynamical matrix の各成分を変分パラメータとして、自由エネルギーの上限 F_t を最小化する。さらに構造パラメータに対して F_t を変分すれば、構造最適化も可能となる。ただし基本的に SCHA は、 F_t が F に近いこと、すなわち系の振る舞いが調和近似のものに近いことを仮定している。

第一原理 SSCHA とは異なり、本研究ではまず第一原理計算から原子間有効ポテンシャルを作成する。その有効ポテンシャルをもとに $\langle V \rangle_0$ の平均操作を行う。有効ポテンシャル作成にも第一原理計算のデータは必要だが、そのデータ準備に必要な計算量は、統計的平均用のサンプル準備と比べれば遥かに小さい。第一原理 SSCHA と比較して計算量はかなり減るため、まだ構造が絞りきれていない段階でも SSCHA を利用することが可能となる。

もともと SCHA は、原子間ポテンシャル V が二体ポテンシャルの和で書ける場合に対し定式化された。このとき F_t を最小化する操作は、ある一連の方程式を自己無撞着に解く手続に帰着され、これが SCHA という名の由来になっている。ただ二体ポテンシャルでの対応が難しい系も多く、これらを解決する目的で、本研究では SSCHA のコード開発も実施する。

広い圧力領域にわたって構造探索を行うとき、物質の化学的性質は圧力とともに変化し、すなわち原子間ポテンシャルの型を予め決めることはあまり望ましくない。このような場合、二体ポテンシャルをスプライン曲線で表す手続きが便利である [Edwards and Ashcroft, Europhys. Lett. **34**, 519 (1996)]。この手法では、原子間距離の代表点を数個選び出し、代表点でのポテンシャル値を与え、スプラインで内挿してポテンシャルを表す。そして代表点における値をパラメータとし、第一原理計算のデータをフィッティングすることで有効ポテンシャルは求まる。(二体ポテンシャルの場合、実際には力を三次関数のスプラインで表し、ポテンシャルはその積分から求めるほうが有効である。) しかし二体ポテンシャルは、分子性固体など、複雑な構造をもつ物質ではやや精度を欠く。このため本研究では、三体ポテンシャルの導入を試みる。三体ポテンシャルでは、三変数 (例えば三つの原子を結ぶ距離) についての内挿が必要となり、代表点の数が著しく増加する。ただ、三体部分が効いてくるのは比較的近距离である。三体ポテンシャルの到達範囲を予め小さく設定すれば、この問題に対応できるのではと予想している。

さらに、非調和自由エネルギーを考慮した上での構造緩和の機能をコードに含める。これは単に精度を高めるというだけではなく、SCHA 解析に質的な違いをもたらす効果もある。SCHA では平均操作が調和系の密度演算子を用いて実行されるため、 $\langle V \rangle_0$ はガウス関数と V の積を積分した形式で表される。すなわち SCHA には、 V の奇数次の非調和性が含まれないという原理的欠点が存在する。例えば二原子分子の伸縮運動の場合、分子が伸びる方向ではポテンシャルの上昇は緩く、これが振動数の低下をもたらす。これは伸縮運動における最も重要な非調和性だが、奇数次の項がもたらす影響であるため SCHA では完全に抜け落ちてしまう。しかし参照系の原子位置に関して F_t の変分ができれば、 V の奇数次非調和項の影響は、ガウス関数の中心位置の変化として現れてくるはずだ。構造緩和機能を含めた SCHA コードの開発には、この原理的な欠点を改善するという意味合いもある。

4. 研究成果

水素の高圧原子相に対し、二体ポテンシャル用 SCHA コードにより非調和 ZPE の影響を考慮し、安定構造の探索を実施した。まずは、これまでに提案されている構造に加え、ランダム構造探索法 [Abe, Phys. Rev. B **96**, 144108 (2017); **98**, 134103 (2018)] により新たな構造の候補を探った。その後、得られた十数個の候補に対し ZPE の解析を行い、ZPE も含めたエンタルピーの圧力依存性を求めた。第一原理計算の交換相関エネルギー密度汎関数としては、van der Waals 密度汎関数を用いている。これは分子解離の議論をとおして、水素では通常の generalized gradient 近似が不十分であるとの意見があることによる。

図 1 では、(a) ZPE を無視した場合、(b) 調和近似で扱った場合、(c) SCHA で扱った場合の三通りで、主だった構造に対するエンタルピーの比較を行っている。ZPE の扱いがたで、結果がかなり異なっていることが分る。現在、水素の分子解離後に現れる原子相としては、Cs-IV 構造 [Nagao, Nagara, and Matsubara, Phys. Rev. B **56**, 2295 (1997)] が有力とされている。これはダイヤモンド構造を 4 回軸方向に伸ばした型をしており、最隣接原子数が多い構造に近い低次元元的ではないが、ただそれほど等方的ともいえない。ところで、高密度極限では電子系は一様電子に近づくため、圧力とともに Madelung エネルギーが支配的な構造依存部分となり、やがては単純で等方的な構造が現れるはずだ。図 1 では、Cs-IV 構造、C22₁ 構造 [Geng and Wu, Sci. Rep. **6**, 36745 (2016)] 以外が、この等方的構造に対応している。ZPE を無視した場合、等方的構造への転移は 7.5 TPa で起きる。一方 ZPE を考慮すると、調和近似、SCHA とともに 4 TPa 以下で等方的構造へと転移する。1977 年に Straus と Ashcroft は「ZPE は等方的原子相を好む」と指摘した [Straus and Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **38**, 415 (1977)]。彼らの予測は数百 GPa 領域での話であり、現在の実験事実と照らし合わせると圧力が低すぎるが、定性的には本結果と一致するものである。ちなみに、構造緩和で非調和 ZPE を考慮しないと、SCHA での等方的構造への転移圧は 4.6 TPa

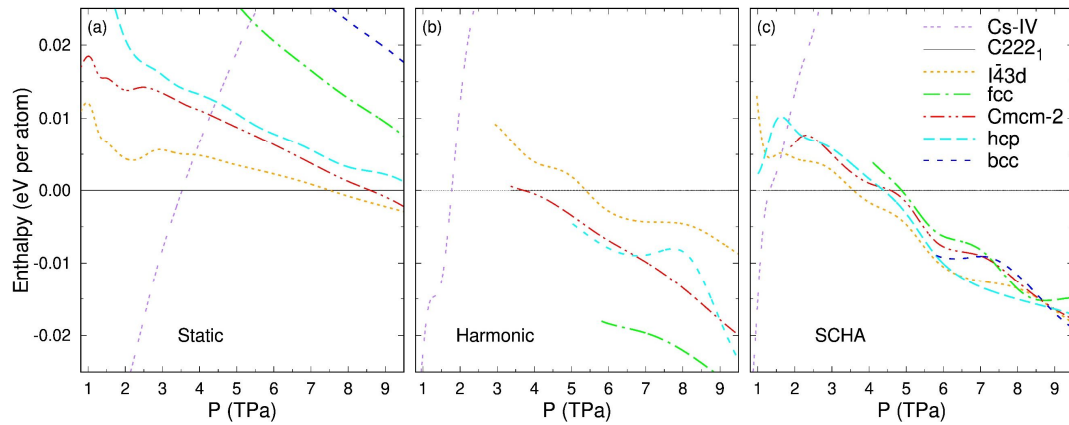


図 1. 固体水素における構造間のエンタルピー比較：(a) ZPE を無視した場合、(b) 調和近似で扱った場合、(c) SCHA で扱った場合。(b)、(c)では、力学的に安定な（フォノンが虚振動数を持たない）圧力領域のみエンタルピーを示している。ただし C222₁ 構造は基準として用いているため、力学的に不安定な領域でも虚振動数モードを無視してエンタルピーを求めており、細い点線で示している。(c)においては非調和 ZPE の影響も考慮した構造緩和が行われている。

まで上昇する。いずれにせよ ZPE を無視した結果より低い転移圧となっているが、構造緩和における非調和効果の重要性がこの事実から分かる。

図 1 から読み取れる非調和性の影響としては、等方的構造間のエンタルピー差が非常になくなるということが挙げられる。このため、どの構造が実際に現れるかの判断はなかなか難しい。一方、調和近似の場合、5.8 TPa で fcc 構造が力学的に安定化され、かつ際立って低いエンタルピーをもつ。これにより、各圧力における最低エンタルピー値を作る曲線（ここでは「最低エンタルピー曲線」と呼ぶ）は、調和近似の場合 5.8 TPa に不連続性をもつ。仮に調和近似が正しいとすると、この不連続性は、5.8 TPa 以下の構造がまだ見つからないことを示唆する。しかし非調和性を考慮した場合、fcc は他の等方的構造と非常に近いエンタルピーをもち、5.8 TPa の不連続性はなくなる。調和近似における最低エンタルピー曲線の不連続性は、3.5 TPa でも見られる。だがこの不連続性も、非調和性を考慮すると C222₁ 構造がより低圧側まで力学的に安定化され消えてしまう。このように非調和性を考慮した場合、最低エンタルピー曲線が不連続性を示さないため、ランダム構造探索や進化的アルゴリズムによる構造探索等から他の候補が出てこない事実とも、ある意味整合性がとれている。

もうひとつ非調和振動の影響として、bcc 構造が 5.8 TPa で力学的に安定化される点がある。実は調和近似では、bcc 構造は 233 TPa もの超高压まで虚振動数フォノンをもち力学的に不安定である。この事実は、水素の相図探索において、非調和性の考慮がいかに重要であることを示す例と言えるだろう。テラパスカル領域の bcc 構造で、調和近似における不安定性が最も大きいフォノンモードは、Brillouin ゾーンの N 点にみられる。その振動の様子を図 2（左）に描いているが、(110) 面が交互に逆位相で動くモードとなっている。また図 2（右）には、この動きに沿った一連の構造のエネルギーが示されている。三つの密度に対してエネルギー曲線を描いているが、ここで r_s は一電子当りの体積を球で表したときの半径をボーア半径で割ったものだ。いずれの密度でも、bcc 構造はエネルギー曲線の極大に対応しており、これが調和近似で

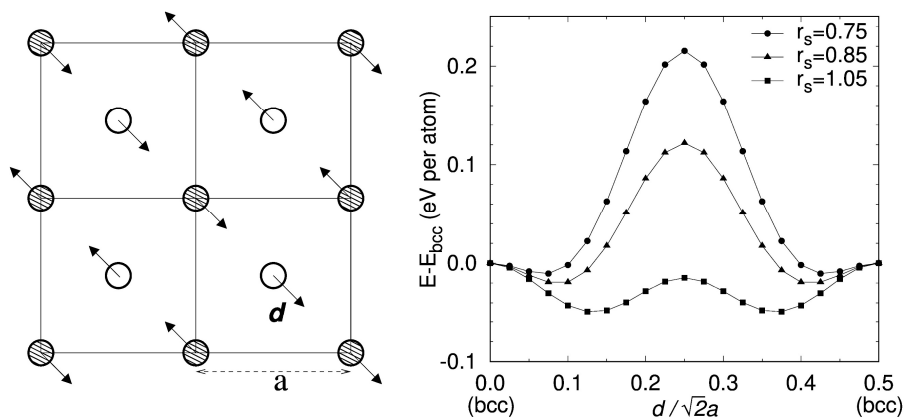


図 2. bcc 構造の調和近似における N 点の不安定モード（左）と、その動きに沿ったエネルギーの変化（右）。横軸の $d/\sqrt{2}a = 0.0, 0.5$ が bcc 構造に対応する。 r_s は一電子当りの体積を球で表したときの半径をボーア半径で割ったものであり、 $r_s = 0.75, 0.85, 1.05$ はそれぞれ約 12.1, 5.8, 1.5 TPa の圧力に対応する。

の bcc 構造の不安定さを表している。しかし密度の増加 (r_s の減少) とともに、二つの bcc 構造の中間点 ($d/\sqrt{2}a = 0.5$) にもう一つの極大が成長するのが分る。これがバリアーの役割を果たし、また bcc を中心とした二重井戸的ポテンシャルの井戸を浅くし、bcc 構造付近に陽子が高い存在確率で分布することを可能とする。

水素の分子解離を初めて議論したのは Wigner と Huntington だが、彼らは原子相として bcc 構造を仮定し、分子解離圧は 25 GPa と見積もった [Wigner and Huntington, J. Chem. Phys. **3**, 764 (1935)]。そこでは、同じ一価の元素であるアルカリ金属との類推から bcc 構造を仮定しているわけだが、しかし水素の場合は内殻電子が存在しないため、価電子の原子核付近への局在が大きいの。テラパスカル程の圧力でも水素はアルカリ金属とは本質的に異なり、bcc 構造が現れるためには、陽子の量子効果が極めて重要な因子であることが本結果から分る。

以上は本研究課題で開発した SCHA の水素原子相への適用であるが、当初の計画では、より低圧側(数百ギガパスカル領域)での水素の分子解離、また水素化合物への応用も予定していた。しかし有効三体ポテンシャルの作成にやや難が残し、その遂行にまで至らなかった。超高密度であれば、電子系は一様電子ガスからの線形応答で記述でき、その帰結として、原子間ポテンシャルは二体ポテンシャルの和として精度良くかける [Nagao *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 035501 (2003)]。しかし密度が下がってくると高次の応答が効き始めるため、特に分子相などでは(少なくとも)三体ポテンシャルの導入が必須と言える。今後の課題としては、精度と速さを併せ持つ三体ポテンシャルの開発とともに、第一原理計算によるエネルギーを直接使用する第一原理 SSCHA の高速化も考える必要があるだろう。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 阿部和多加
2. 発表標題 テラパスカル圧力領域における水素の構造に対する非調和零点エネルギーの効果
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 阿部和多加
2. 発表標題 高密度水素原子相の第一原理構造探索
3. 学会等名 日本物理学会2024年春季大会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔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
---------	---------