

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 29 日現在

機関番号：34416  
 研究種目：基盤研究(B)  
 研究期間：2010～2012  
 課題番号：22340106  
 研究課題名（和文）超高压下で単体が示す特異な構造相転移と超伝導の理論的解明  
 研究課題名（英文）Theoretical study on peculiar structural transition  
 and superconductivity of elements under high pressures  
 研究代表者  
 鈴木 直（SUZUKI NAOSHI）  
 関西大学・システム理工学部・教授  
 研究者番号：40029559

研究成果の概要（和文）：カルシウムについて高压VI相とVII相の存在を予測するとともに、単純立方構造III相は有限温度下において動的安定構造として出現することを示した。また、金において400万気圧以上でABCACBという特異な積層構造に転移する可能性を示すとともに、開発した遺伝的アルゴリズム計算コードを用いてイットリウムの高圧V相とVI相の構造同定に成功した。超伝導については、金単体を超伝導化させるためには0.04  $\mu\text{K}$ 以下まで冷却する必要があるが、12.5 at%だけインジウムと置換すれば0.1 Kまで超伝導転移温度が上昇することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：For calcium we have succeeded in predicting new high pressure phases V and VI, and also in clarifying that the phase III with simple cubic structure thermodynamically stabilizes at the temperatures of 10-300 K. For gold, we have predicted that the fcc structure with ABC stacking of the close-packed layer transforms into the ABCACB stacking structure at around 400 GPa. By applying our first-principles genetic algorithm code we have succeeded in identifying the crystal structures of phases V and VI of yttrium. As for superconductivity of gold and its alloys we have shown that the superconducting transition temperature  $T_C$  of pure gold is quite low ( $\sim 0.04 \mu\text{K}$ ), but by alloying gold with indium  $T_C$  dramatically increases to 0.1 K for  $\text{Au}_{0.875}\text{In}_{0.125}$ .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	4,500,000	1,350,000	5,850,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：超伝導・密度波、高压極限物性

## 1. 研究開始当初の背景

物質の示す多様な物性は、一つには、電

子の運動エネルギー、電子間相互作用エネルギー、電子格子相互作用エネルギーの競合か

ら生れる。圧力を加えることは、これら三者の相対的大きさを変化させる最も単純でかつ有効な手段である。事実、超高压下でのプローブ線源(X線、中性子線)などの進歩により物性観測が近年急速に発展する中、非常に興味ある新奇な物理現象が超高压下で次から次へと発見されている。例を挙げると、Caにおける単体では最も高い超伝導転移温度( $T_c$ )の観測( $T_c=25\text{K}$  at  $160\text{Gpa}$ )、酸素の $\epsilon$ 相の構造決定(酸素分子4量体を基本とする構造)、などである。それと同時に、理論的に解明すべき課題も山積している。例えば、Caの高い超伝導転移温度が何に起因するかはまだ明らかになっていないし、Liのhp-II相の構造は実験的にも理論的にも未同定である。さらに、酸素 $\epsilon$ 相の構造はLDA(局所密度近似)に基づく第一原理計算ではまだ再現されておらず、また、 $\epsilon$ 相では磁気的長距離秩序は無いと言われているが、局所的な磁性まで喪失しているかどうかは不明である。これらの未解決の問題を解明したいというのが、本申請課題を構想するに至った直接の動機である。

代表者の鈴木は、超高压極限物性研究において第一原理計算の果たす役割の重要性を早くから認識し、特に、Se、V、Fe、Pd、Liなどにおける圧力誘起超伝導の研究に精力的に取り組む、VやFCC Liで観測された20Kあるいはそれに近い $T_c$ は、加圧によって引き起こされるフォノン異常(ソフト化)に起因することを世界に先駆けて明らかにしてきた。また、鈴木と小田は、酸素の圧力誘起構造相転移の理解にはノンコリア磁性状態の可能性まで含めた検討が必要になるという認識の下に、ノンコリア磁性体のバルク電子状態計算コードを開発した。さらに、鈴木と石河は、実験的に未決定の構造を理論的に同定する研究に取り組み、メタ・ダイナミクス法を用いて、

リンの高压IV相の予測を行い、その後実験的に予測された通りの構造であることが確認された。また、ごく最近、実験的に未同定であったCaのIV相とV相の構造決定に成功している。一方、最近高压下で次から次へと発見されている未同定の構造を決定するためには、自由エネルギー(エンタルピー)空間の広い範囲にわたって接近したエネルギー極小値が点在している場合に、その中から最も安定な構造を探し出す理論的手法の必要性が認識されている。

なお、未知構造を予測する理論的手法の開発はその重要性から世界的にも精力的に研究されており、ランダム初期構造最適化法(イギリス)、遺伝的アルゴリズム法(スイス)、多配置サンプリング法(日本)、自由エネルギー面トレッキング法(日本)などの開発が推進されている。

## 2. 研究の目的

### (1) 単体が示す特異な圧力誘起構造相転移と超伝導転移の解明

① Caの構造と超伝導 : a) 観測されている高い超伝導転移温度の起因を解明、b) LDA計算では安定な構造として求まらない単純立方晶(SC)相が実験的には広い圧力範囲で安定に存在するメカニズムの解明

② 酸素の構造、磁性と超伝導 : a)  $\delta$ 相から $\epsilon$ 相への構造相転移での長距離磁気秩序喪失と構造変化のメカニズムを解明、b)  $\zeta$ 相の構造決定と超伝導転移温度の計算、c) 単原子相の探索と単原子相における超伝導転移温度の計算

### ③ その他の単体における圧力誘起構造相転移と超伝導転移

### (2) 第一原理的な構造探索手法の改良と開発

(1)の目標を達成するため、① 石河が考案した自由エネルギー面トレッキング法をより効果的に活用できる並列化効率の高いアルゴ

リズムの開発、および ②ノンコリニア磁性状態にも対応可能とさせることを念頭に置いた遺伝的アルゴリズム法のコード開発を行い、これらの手法と自由エネルギー空間の狭い領域の中で最安定な構造を非常に精度良く探索できるメタ・ダイナミクス法を組み合わせることにより、効率的かつ信頼できる構造探索手法を確立させる。

### 3. 研究の方法

基本的には密度汎関数理論に基づく第一原理計算手法を用いて計算を行った。具体的計算コードは擬ポテンシャルによる計算ソフト Quantum ESPRESSO と小田が独自に開発した計算コードである。遺伝的アルゴリズム法やファン-デル-ワールス力計算手法の開発もこれらの計算コードをベースに行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 単体が示す特異な圧力誘起構造相転移と超伝導転移の解明

##### ① Caの構造と超伝導

カルシウムの圧力誘起構造相転移についてIV相 ( $P4_12_12$ : 74-109 GPa) とV相 ( $Cmca$ : 109-117 GPa) の高压側で、VI相 ( $Pnma$ : 117-135 GPa) とVII相 ( $I4mcm(00\gamma)$ : 135 GPa-) の存在を第一原理的計算で予測し、その後実験によりこの構造相転移が実際に確認された。

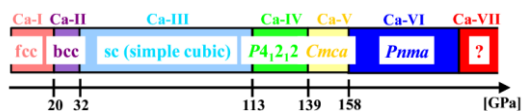


図1. Ca における逐次構造相転移

実験ではIII相が単純立方 (sc) 構造と同定されているのに対し、静的状態での第一原理的研究ではscはエネルギー的・力学的に不安定であるという問題が存在するが、我々は300 Kにおいて第一原理分子動力学シミュレーションを実行することにより、scは有限温度下において動的安定構造として出現する可能性があることを突き止めた。

##### ② 酸素の構造、磁性と超伝導

具体的な結論を得ることはできなかったが、開発した vdW 密度汎関数 (vdW-DF) 法を実装した第一原理電子状態計算コードを用いた計算により、次の知見を得た。気体中の酸素分子間の相互作用は、主に、超交換相互作用に由来する磁氣的相互作用エネルギーと分散力によるエネルギーがありこれらのエネルギーが非常に小さくかつ拮抗しており、高压下では、これらのエネルギーが分子内の磁性非磁性状態間のエネルギーや分子間を電子が飛び移る運動エネルギーとが絡みあっている。

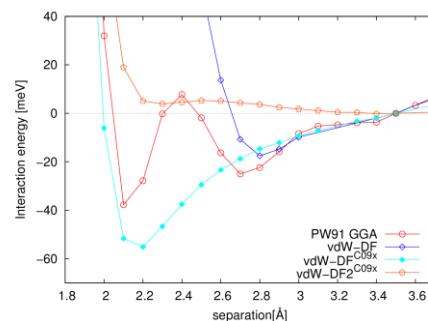


図2. ファン-デル-ワールス力を取り入れた反強磁性酸素分子対ポテンシャル曲線。

##### ③ 金および金-インジウム合金

Au の圧力誘起構造相転移の可能性を調べた結果、250GPa 付近で fcc  $\rightarrow$  hcp 転移を示すという従来主張されていた結果とは異なり、400 万気圧まで圧縮すると積層順序が ABCACB という特異な積層構造に転移したのち、dhcp 構造を経て、1,000GPa 以上で初めて hcp 構造が実現されることを明らかにした。

金単体を超伝導化させるためには 0.04  $\mu$ K 以下まで冷却する必要があるが、12.5 at% だけインジウムと置換すれば系の電子-格子相互作用が急激に強まって 0.1 K まで超伝導転移温度が上昇するという結果を得た。

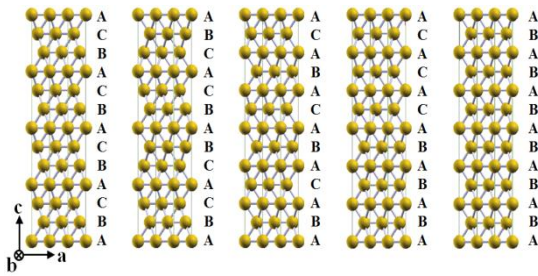


図3. 金が示す圧力誘起逐次校相転移に現れる5つの異なる最密充填構造。左が fcc 構造、真中が dhcp 構造、右が hcp 構造。

#### ④ イットリウムの高圧相探索と超伝導

開発した遺伝的アルゴリズムコードをイットリウム高圧相探索に適用し、V相 (45-110GPa) が三斜晶または単斜晶の歪んだ fcc 構造に、VI相 (110GPa) が空間群  $P3_112$  の3回螺旋構造になることを理論的に予測した。

計算で得られたイットリウム高圧相の超伝導転移温度はV相で 14 K、VI相で 18 K となり、実験データと良い一致を示した。

#### (2) 第一原理構造探索手法の改良と開発

##### ① 遺伝的アルゴリズム計算コード開発

超高压下にて物質の安定な構造を探索する手法については、遺伝的アルゴリズムを採用した計算コード開発に成功した。これは、探索アルゴリズムの局所最適化部分に、密度汎関数理論に基づく局所密度近似の第一原理計算を採用したものであり、広範な物質群に適用可能なものとなっている。

まずは、単原子の単位胞1原子の系であるシリコン高圧相やリン高圧相の結晶構造についての検証計算を行った結果、この探索法の有効性を得るとともに、開発した計算コードの有用性を明らかにした。またリン高圧相を例にとり構造相転移現象を記述するエンタルピーや圧力等の物理量の検証を行った。

遺伝の確率を制御するいくつかのパラメ

ータに対する探索結果を比較することによりパラメータ値と探索結果の因果関係を調査した。また、第一原理計算の部分では膨大な計算時間が必要なため、k点サンプリングに由来する計算精度と得られる安定構造との関係について検討した。

この探索アルゴリズムでは安定相だけでなく準安定相の候補を見出すことが可能であるが、このことが高圧相の探索に非常に有効であることが示された。

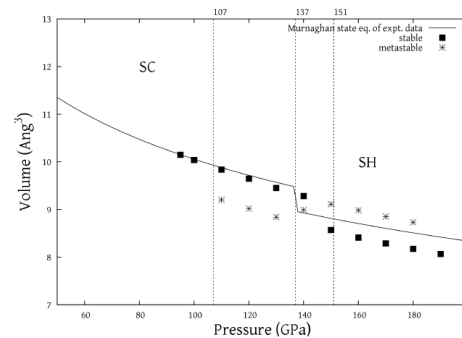


図4. 遺伝的アルゴリズムにより得られた構造相転移点付近のリン単原子相の圧力体積変化。

探索アルゴリズムに採用されている第一原理計算は、結晶構造を探索するためには比較的確度の高い方法であるが、固体酸素のような複雑な系においては、膨大な計算資源や計算時間を必要とする。そこで第一原理計算には及ばないが、電子状態を記述する方法としてタイトバインディング (TB) 法は非常に有効である。そこで TB 分子動力学法を開発することを念頭に、原子間に働く TB 法の有効ポテンシャルの開発を開始した

##### ② ファンデルワールス (vdW) 力の計算

固体酸素の特異な構造相転移の解明に向けた取組みとして、分子間のファンデルワールス (vdW) 力をより第一原理的に取り入れるため、vdW 密度汎関数 (vdW-DF) 法を実装した第一原理電子状態計算コードの開発

を行った。具体的には圧力テンソル計算などを含む実装が計画され、50%程度が実現している。磁性体への適用を念頭にスピン密度を仮定したときの vdW-DF についても新しく検討をおこない、計算コードへの開発実装を進めた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① T. Ishikawa, M. Nomura, K. Kato, N. Suzuki, K. Shimizu and H. Itoh, First-principles study on superconductivity of gold-indium alloy under high-pressure, High Pressure Research 33, No. (2013), in press, 査読有.
- ② T. Ishikawa, H. Nagara, N. Suzuki and K. Shimizu, First-principles molecular dynamics study on enigmatic simple cubic phase of calcium, J. Phys. Soc. Jpn. 81, No.12 (2012) 124601 (1-6), 査読有.
- ③ T. Ishikawa, H. Nagara, N. Suzuki and K. Shimizu, First-principles molecular dynamics study on simple cubic calcium: comparison with simple cubic phosphorus, High Pressure Research 32, No.1 (2012) 11-17, 査読有.
- ④ J. Gotou, S. Haraguchi, M. Tsujikawa, T. Oda, Time benchmarks for the OpenMP and GPU parallelized calculation in the planewave pseudopotential density functional approach, Recent Development in Computational Science (ISSN 2223-0785), 2 (2011) 17-25, 査読有.
- ⑤ A. M. Hanna, T. Yoshizaki, M. A. Martoprawiro, T. Oda, High-pressure crystal structure prediction, using evolutionary algorithm simulation, Recent Development in Computational Science (ISSN 2223-0785), 2 (2011) 37-45, 査読有.
- ⑥ T. Ishikawa, H. Nagara, K. Kusakabe, N. Suzuki, J.Tsuchiya and T. Tsuchiya, Review

of High Pressure Phases of Calcium by the First-principles Calculation, Journal of Physics: Conference Series 215 (2010) 012105 (1-6), 査読有.

- ⑦ T.Ishikawa, H.Nagara, N.Suzuki, T. Tsuchiya and J.Tsuchiya, High-pressure phases of calcium: Prediction of phase VI and upper-pressure phases from first principles calculation, Phys. Rev. B, 81 (2010) 092104(B) (1-4), 査読有.

[学会発表] (計 20 件)

- ① 野村真矢、石河孝洋、加藤恭仁子、鈴木直、清水克哉、伊藤博介、貴金属-インジウム合金の超伝導特性に関する第一原理的研究, 物理学会 68 回年会 (2013 年 3 月 26 日-29 日, 広島大学) .
- ② 石河孝洋, 小田竜樹, 鈴木直、清水克哉, 第一原理遺伝的アルゴリズムによるイットリウム高圧相の探索, 第 53 回高圧討論会 (2012 年 11 月 7 日-9 日, 大阪大学豊中 C) .
- ③ 加藤恭仁子、野村真矢、石河孝洋, 清水克哉, 鈴木直, 第一原理計算による金の圧力誘起積層順序変化, 第 53 回高圧討論会 (2012 年 11 月 7 日-9 日, 大阪大学豊中 C) .
- ④ T. Ishikawa, Masaya Nomura, Kuniko Kato, N. Suzuki, K. Shimizu and H. Itoh, First-principles study on superconductivity of gold-indium alloy under high-pressure, 50th EHPRG (European High Pressure Research Group) International Conference (Sep. 16-21, 2012: Porto Palace Hotel, Thessaloniki, Greece).
- ⑤ T. Ishikawa, Kuniko Kato, Masaya Nomura, N. Suzuki and K. Shimizu, Pressure- induced stacking sequence variation of gold from first-principles, 6th Asia Conference on High

Pressure Research (Aug. 8-12, 2012: Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China).

⑥ 野村真矢、石河孝洋、加藤恭仁子、鈴木直、清水克哉、金-インジウム合金の超伝導特性に関する第一原理的研究、物理学会67回年会(2012年3月24日-27日、関西学院大学)。

⑦ 小田竜樹、進化的アルゴリズムを用いた高圧下構造探索と接合界面探索法の検討、平成23年度物質・デバイス領域共同研究拠点研究研究会(2012年1月27日、大阪大学産業科学研究所)(招待講演)。

⑧ 石河孝洋、長柄一誠、鈴木直、清水克哉、第一原理分子動力学シミュレーションによるカルシウム単純立方相の安定性に関する研究、物理学会秋の分科会(2011年9月21日-24日、富山大学)。

⑨ T. Ishikawa, H. Nagara, N. Suzuki and K. Shimizu, First-principles molecular dynamics study on crystal structure of calcium phase III, 49<sup>th</sup> EHPRG (European High Pressure Research Group) International Conference (Aug.28-Sept 2, 2011: Danubius Thermal Hotel Helia, Budapest, Hungary)

⑩ 小田竜樹, Athiya M. Hanna, 吉崎亨, 進化論アルゴリズムを用いた高圧下物質の構造探索, 平成23年度物質・デバイス領域共同研究拠点ミニワークショップ(2011年6月13日, 大阪大学産業科学研究所)。

⑪ A.M. Hanna, T. Yoshizaki, M.A. Martoprawiro, T. Oda, High-Pressure Crystal Structure Prediction Using Evolutionary Algorithm Simulation, International Symposium on Computational Science 2011 (15-17th February 2011, Kanazawa Univ., Kanazawa, Japan).

⑫ T. Ishikawa, H. Nagara, K. Kusakabe, N. Suzuki, T.Tsuchiya and J. Tsuchiya (**Invited**),

First-principles study on crystal structures of compressed calcium, 5th Asia Conference on High Pressure Research (Nov. 8-12, 2010: Kunibiki Messe, Matsue, Japan).

⑬ N. Suzuki, T. Ishikawa and H. Nagara, First-principles study on structures and superconductivity of high pressure phases of calcium,  $\Psi$ k-2010 Conference [ $\Psi$ k-2010] (September 12-16, 2010: Berlin, Germany)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

鈴木直 (Suzuki Naoshi)  
関西大学・システム理工学部・教授  
研究者番号: 40029559

##### (2) 研究分担者

小田竜樹 (Oda Tatsuki)  
金沢大学・数物系科学・教授  
研究者番号: 30272941