

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25800218

研究課題名(和文)高精度結晶構造探索アルゴリズムの開発と固体水素室温超伝導相探索への適用

研究課題名(英文) Development of crystal structure prediction algorithm and its application to search for room-temperature superconducting phase in compressed solid hydrogen

研究代表者

石河 孝洋 (Ishikawa, Takahiro)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：40423082

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は、「高精度結晶構造探索アルゴリズムの開発」と「固体水素室温超伝導相探索」のふたつに大別できる。については、ポテンシャルエネルギー面トレッキングを独自に考案・コーディングし、炭素の結晶構造探索に適用できた点、については、遺伝的アルゴリズムによって先行研究とは異なる新たな金属相を予測し、そのとき最大350 Kの超伝導転移温度が理論的に得られた点を考慮すると研究課題を十分遂行できたといえる。「高圧相の特定」や「高圧縮固体水素の物性」は高圧物質科学の重要な研究テーマとなっており、本研究課題で得られた成果は高圧科学の更なる発展に繋がるものと期待している。

研究成果の概要(英文)：This project consists of two subjects: (i) development of crystal structure prediction algorithm and (ii) search for room-temperature superconducting phase in solid hydrogen. On the former, I devised a new algorithm, potential energy surface trekking, combined it with first-principles calculations, and applied it to carbon at terapascal pressures. On the latter, I predicted an orthorhombic structure with a metallic state in solid hydrogen using first-principles genetic algorithm technique, and theoretically obtained the superconducting transition temperature of up to 350 K in the new structure. These results show that the goal of this project is accomplished with success, and are expected to have an impact on the field of high-pressure materials science.

研究分野：高圧物性理論

キーワード：遺伝的アルゴリズム ポテンシャルエネルギー面トレッキング 結晶構造探索 固体水素 超伝導

### 1. 研究開始当初の背景

常圧では絶縁体の物質も加圧によって金属化し、更には超伝導化する例が元素を含めて数多く報告されている。1968年にAshcroftは固体水素が示す高いフォノン振動数と強い電子-格子相互作用に注目し、金属水素が室温超伝導体となる可能性を理論的に予測した。しかし固体水素の金属化は実験ではまだ達成されておらず、最近の研究では少なくとも375万気圧以上の加圧が必要であると予測されている。これは地球中心核よりも高い圧力に相当するため、実験も一筋縄ではいかず、金属水素は高压物質科学における「聖杯」とも言われており、長年に渡り数多くの研究が行われている。

高压発生は、地球上で一番硬い物質のダイヤモンドで試料を挟み込んで圧縮する方法が主に使われている。しかし、現在の技術では、静的圧縮で発生可能な圧力はおよそ350万気圧が一般的な限界となっており、固体水素が金属化し、更には超伝導化する高压相を探索するためには、第一原理計算を用いたコンピュータ・シミュレーションが重要な役割を担う。

高压物性を研究する上でまず求められるのは、「結晶構造の特定」である。コンピュータ・シミュレーションで結晶構造を予測するためには、各圧力におけるギブスの自由エネルギー面の低エネルギー領域に存在する極小点を探索する必要がある。これを効率良く且つ正確に探し当てるためにこれまで様々な結晶構造探索手法が考案されており、これらは、ある極小点近傍を細かく調べる「局所探索法」と確立的操作を利用してエネルギー面を広範囲に調べる「大域探索法」とに大きく分類される。

これまでの研究で、局所探索法の「メタ・ダイナミクス」を第一原理的に実行できるプログラムを開発し、120万気圧でリンが変調構造をとることを予測した。また、同じプログラムをカルシウムに適用して、100万気圧以上でらせん構造・ジグザグ構造が出現することを実験に先立って予測した。得られたふたつの結晶構造を使って超伝導転移温度を計算したところ、それぞれ22 K、20 Kとなり、理論的にも高い超伝導転移温度が得られることが明らかになった。このように局所探索法を使った結晶構造予測とそこから波及する物性予測については、これまでの研究で十分な成果を上げている。一方、大域探索法による結晶構造予測は日本国内ではまだ本格的に行われておらず、国外グループに先行されているのが現状である。

### 2. 研究の目的

大域探索法の「遺伝的アルゴリズム」のプログラム開発・動作テストを行って国外グループに追いつくことを最初の目的とする。その後、得られた知見を基に新たな結晶構造探索アルゴリズムを考案する。大域探索法は結

晶構造に関する初期情報が不明な場合に、また局所探索法は実験等で結晶構造がある程度絞れている場合に威力を発揮するが、逆の場合は探索効率が非常に悪くなるという問題がある。そこで、それぞれの長所がうまく活かせるハイブリッドな結晶構造探索アルゴリズムを構築すれば、従来よりも幅広く構造探索が実行できると考えられる。本研究では、考案したアルゴリズムを第一原理的に行えるようにコーディングを行い、これを固体水素の高压相探索に適用させることで、金属相・室温超伝導相の探索を試みる。

### 3. 研究の方法

大域探索法に分類される遺伝的アルゴリズムのプログラム開発・整備を行い、シンプルな系で且つ結晶構造が十分に明らかになっていない固体水素、イットリウム、固体アルゴンの高圧相探索に適用させて、この手法の予測能力を検証した。固体水素については、電子バンドギャップが閉じた結晶構造についてフォノン計算を実行し、得られた電子-フォノン結合定数、対数平均フォノン振動数を使ってAllen-Dynesの式から超伝導転移温度を求めた。

ハイブリッドな結晶構造探索手法として、「ポテンシャルエネルギー面トレッキング」を独自に考案し、プログラム開発を行った(図1)。これは、ある安定構造を出発構造として選択し、ランダムに微小歪みを加えることで生じる復元力の符合を反転させて、ポテンシャル障壁を様々なルートで登攀させる方法である。尾根に到達後は符号反転を停止させて隣接する別の安定点へ系を移し、出発構造近傍に存在する複数の安定構造を少ないステップ数で素早く探索できる。また、トレッキングルートは互いに独立しているため、これらをコンピュータに振り分けて同時探索させることによって高い並列化効率を得られる。これらの特徴は、局所探索法では困難な、自由エネルギー面の広範囲探索を可能にする。この手法を第一原理計算と組み合わせると1000万気圧における炭素に適用させた。

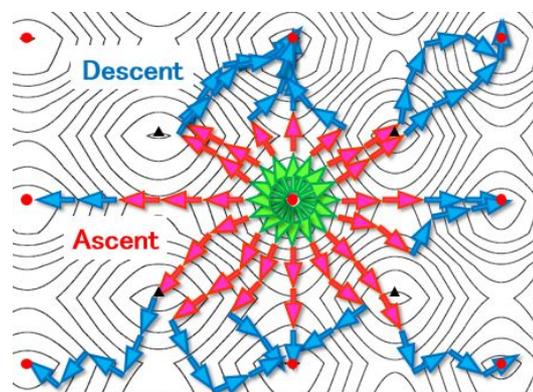


図1 ポテンシャルエネルギー面トレッキングの概略図。復元力の反転によってポテンシャル面を登攀する(Ascentを参照)。

#### 4. 研究成果

固体水素について、実験では未踏の圧力領域となる 400 万気圧で 50 世代まで遺伝的アルゴリズムを実行したところ、 $H_2$  分子が解離した斜方晶  $Fddd$  構造が最安定構造として得られた (図 2)。この結晶構造は先行研究で金属相として報告されている  $I4_1/amd$  構造がわずかに歪んだものとなっており、電子バンドギャップが完全に閉じている。圧力を変化させると最安定点が両者の間で変動することが分かり、これは水素では顕著となる零点振動エネルギーを考慮しても確認できた。両構造が出現する 400 万気圧以上の圧力領域において、Allen-Dynes の式から超伝導転移温度を計算したところ、両者とも 300 K 以上の値が得られた。特に電子-フォノン結合が強くなる 1500-1900 万気圧の領域では  $Fddd$  構造が主に出現し、転移温度は最大値の 352 K に到達することも明らかになった。

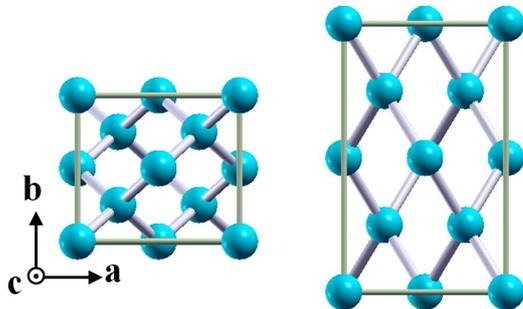


図 2 遺伝的アルゴリズムで得られた固体水素金属相の結晶構造。

過去に行われた第一原理計算によると、炭素は 1000 万気圧近辺までダイヤモンド構造が出現し、それより高压側で単位胞に 8 原子を含む体心構造 (bc8 構造) へ、2900 万気圧で単純立方構造へ相転移すると予測されている。そこでダイヤモンドが不安定となる 1000 万気圧近傍で且つ 300 K と 7000 K の温度下において、独自に考案したポテンシャルエネルギー面トレッキングを適用させたところ、先行研究で予測されているこれらの結晶構造に加えて、歪んだ単純六方構造、同族元素シリコンの高压相として観測されている  $\beta$ -スズ構造、歪んだ単純立方構造、単位胞に 8 原子を含む三方晶構造、bc8 様構造が安定構造として得られた (図 3)。これらの結晶構造に対してフォノンの自由エネルギーを計算し、有限温度下における結晶構造安定性を調べたところ、ダイヤモンド bc8 単純立方という逐次相転移が結局のところ最安定状態となるが、本研究で新たに得られた 5 つの結晶構造はいずれもフォノンが安定化する圧力領域が存在するため準安定状態として出現する可能性があることが明らかになった。ポテンシャルエネルギー面トレッキングでは、復元力の符号反転が終了するまで (図 1 の Ascent が終了するまで) の工

ネルギー増大分からポテンシャル障壁をある程度見積もることができる。そこで炭素の場合についてそのおおよその値を見積もったところ、ダイヤモンドからの相転移の際に 0.16 Ry/atom のポテンシャル障壁を超える必要があることが分かった。

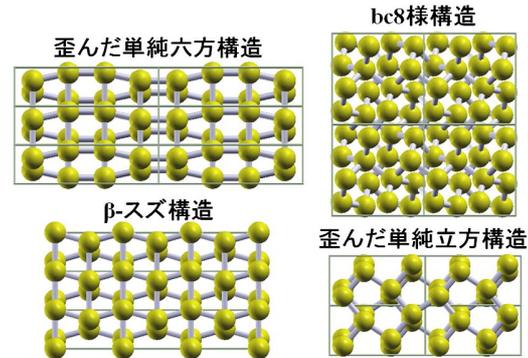


図 3 ポテンシャルエネルギー面トレッキングで得られた炭素の結晶構造。

遺伝的アルゴリズムの構造予測能力を検証するためにイットリウムの高圧相探索を実行したところ、41-106 万気圧においてふたつの歪んだ面心立方 (dfcc) 構造が得られた。これらは先行研究で提案されている dfcc とは異なる結晶構造となっている。一方、固体アルゴンについてはこれまで予測されている最密充填構造が最安定な結晶構造として得られ、2300 万気圧以上で出現する面心立方構造で超伝導転移温度が希ガスで最高値となる 12 K まで上昇することを予測した。この転移温度の上昇は加圧によって促進するフェルミ面のネスティングに関係していることが明らかになった。

#### 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 7 件)

T. Ishikawa, M. Asano, N. Suzuki, and K. Shimizu, "Superconductivity of compressed solid argon from first principles", Phys. Rev. B, 査読有, 91, 064512 (2015).

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.91.064512>

T. Ishikawa, T. Oda, N. Suzuki, and K. Shimizu, "Review on distorted face-centered cubic phase in yttrium via genetic algorithm", High Press. Res., 査読有, 35, 37-41 (2015).

<http://dx.doi.org/10.1080/08957959.2014.983501>

T. Ishikawa, H. Nagara, T. Oda, N. Suzuki, and K. Shimizu, "Phase with pressure-induced shuttles deformation in dense solid atomic hydrogen", Phys. Rev. B, 査読有, 90,

104102 (2014).  
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.104102>  
T. Ishikawa, "Potential energy surface trekking: Application to carbon at terapascal pressures", *Comput. Mater. Sci.*, 査読有, 92, 36-40 (2014).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.05.024>  
石河孝洋, 「第一原理計算から見た高圧力下における元素の挙動」, 高圧力学会誌「高圧力の科学と技術」, 査読有, 24巻2号 145-154 (2014).  
<http://dx.doi.org/10.4131/jshpreviaw.24.145>  
T. Ishikawa, N. Suzuki, and K. Shimizu, "Crystal structure searching by free energy surface trekking: application to carbon at 1 TPa", *J. Phys.: Conf. Ser.*, 査読有, 500, 162003 (2014).  
<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/500/16/162003>  
石河孝洋, 「コンピュータ・シミュレーションによる物質の結晶構造と超伝導特性の解明 メタ・ダイナミクス、遺伝的アルゴリズムを用いた結晶構造予測」, 高圧力学会誌「高圧力の科学と技術」, 査読有, 23巻2号 113-123 (2013).  
<http://dx.doi.org/10.4131/jshpreviaw.23.113>

〔学会発表〕(計 17 件)

石河孝洋, 「テラパスカル領域における炭素の結晶構造探索 - ポテンシャルエネルギー面トレッキングの適用 -」, 日本物理学会第 70 回年次大会, 早稲田大学(東京都新宿区) 2015 年 3 月 21-24 日.  
石河孝洋, 「結晶構造予測に基づく圧力誘起超伝導物質の理論的探索」(招待講演) 未来研究イニシアティブ「計算機ナノマテリアルデザイン新元素戦略」討論会、国際高等研究所(京都府木津川市) 2015 年 3 月 13, 14 日.  
石河孝洋, 「ポテンシャルエネルギー面トレッキングによる構造探索 テラパスカル領域における炭素への適用」, 第 55 回高圧討論会、徳島大学常三島キャンパス(徳島県徳島市) 2014 年 11 月 22-24 日.  
石河孝洋、長柄一誠、小田竜樹、鈴木直、清水克哉, 「固体水素金属相の構造および超伝導性に関する第一原理的研究」, 第 55 回高圧討論会、徳島大学常三島キャンパス(徳島県徳島市) 2014 年 11 月 22-24 日.  
浅野正行、石河孝洋、河原勇史、鈴木直、清水克哉, 「固体アルゴンにおける圧力誘起逐次構造相転移と超伝導の第一原理的研究」, 第 55 回高圧討論会、徳島大学常

三島キャンパス(徳島県徳島市) 2014 年 11 月 22-24 日.  
石河孝洋、長柄一誠、小田竜樹、鈴木直、清水克哉, 「第一原理計算による高圧縮固体水素室温超伝導相の探索」, 第 12 回水素量子アトムクス研究会、東北大学金属材料研究所(宮城県仙台市) 2014 年 10 月 23, 24 日.  
T. Ishikawa, T. Oda, N. Suzuki, and K. Shimizu, "Review on distorted face-centered cubic phase in yttrium via genetic algorithm", 52nd EHPRG International Conference, Lyon (France), 7-12 September 2014.  
石河孝洋、長柄一誠、小田竜樹、鈴木直、清水克哉, 「第一原理計算から見た固体水素金属相の結晶構造と超伝導」, 日本物理学会第 69 回年次大会、東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市) 2014 年 3 月 27-30 日.  
浅野正行、石河孝洋、小幡正雄、鈴木直、小田竜樹、清水克哉, 「固体アルゴンの圧力誘起構造相転移と金属化に関する第一原理的研究」, 日本物理学会第 69 回年次大会、東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市) 2014 年 3 月 27-30 日.  
石河孝洋, 「超高圧下における元素の超伝導と結晶構造の理論予測」(招待講演) 第 54 回高圧討論会、朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター(新潟県新潟市) 2013 年 11 月 14-16 日.  
石河孝洋、長柄一誠、小田竜樹、鈴木直、清水克哉, 「遺伝的アルゴリズムによる固体水素金属相の結晶構造探索」, 第 54 回高圧討論会、朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター(新潟県新潟市) 2013 年 11 月 14-16 日.  
浅野正行、石河孝洋、鈴木直、清水克哉, 「固体アルゴンの結晶構造と金属化に関する第一原理的研究」, 第 54 回高圧討論会、朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター(新潟県新潟市) 2013 年 11 月 14-16 日.  
石河孝洋、長柄一誠、小田竜樹、鈴木直、清水克哉, 「高圧縮固体水素における特異な結晶構造揺らぎ」, 日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大学常三島キャンパス(徳島県徳島市) 2013 年 9 月 25-28 日.  
T. Ishikawa, H. Nagara, T. Oda, N. Suzuki, and K. Shimizu, "Phase with Anomalous Crystal Structure Fluctuation in Dense Solid Atomic Hydrogen", ICTP LEMSUPER Conference on Mechanisms and Developments in Light-Element Based and Other Novel Superconductors, Trieste (Italy), 24-26 September 2013.  
T. Ishikawa, T. Oda, N. Suzuki, and K. Shimizu, "Reinvestigation on distorted-fcc phase in yttrium via

ab-initio genetic algorithm technique”, 51st EHPRG International Conference, London (UK), 1-6 September 2013.

T. Ishikawa, N. Suzuki, and K. Shimizu, “Crystal Structure Searching by Free Energy Surface Trekking: Application to Carbon above 1 TPa”, APS-SCCM & AIRAPT-24 Joint Conference, Seattle (U.S.A.), 7-12 July 2013.

T. Ishikawa, “Ab-initio prediction of high-pressure behaviors of materials” (Invited), International Workshop of Computational Nano-Materials Design on Green Energy, Awaji Yumebutai International Conference Center (Japan), 16-19 June, 2013.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石河 孝洋 (ISHIKAWA TAKAHIRO)  
大阪大学  
基礎工学研究科附属極限科学センター  
特任助教 (常勤)  
研究者番号: 40423082

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし