様　式　C－１９、F－１９－１、Z－１９　（共通）

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２９ 年　 ６ 月　 ２ 日現在

機関番号：１４４０１
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2015～2016
課題番号：１５Ｋ１７７０７

研究課題名（和文）高圧縮固体水素における金属相・室温超伝導相の第一原理的探索

研究課題名（英文）First-principles search for metallic and superconducting phases 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・特任助教（常勤）

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）：　ポテンシャルエネルギー面トレッキング法を高圧縮固体水素に適用させて新奇金属相及び室温超伝導相を理論的に探索した。新たな高圧相の発見には至らなかったが、500万気圧以上でセシウムIV型構造が歪みを繰り返す状態が出現することを予測し、金属固体水素について新たな知見が得られた。また、遺伝的アルゴリズムを用いて水素系化合物の高温超伝導を調べたところ、110万気圧で実験データを良く再現する50-70ケルビンの新奇超伝導硫黄水素化合物H5S2を予測した。実験で到達可能な圧力領域（360万気圧以下）における室温超伝導は水素単体では困難だが、水素化合物では十分期待できることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：I theoretically searched for novel metallic and room-temperature superconducting phases in solid hydrogen under high-pressure using potential energy surface trekking. New high-pressure phases have not been discovered yet, whereas a new finding was obtained in the metallic phase from 500 to 600 GPa, in which Cs-IV-type structure takes shuttlewise distortion. In addition, I also investigated hydrogen compounds expected to have a potential for high-temperature superconductivity, using genetic algorithm technique. A novel sulfur-hydrogen compound H5S2 was predicted to be thermodynamically stable phase at around 110 GPa and show the superconducting critical temperature of 50-70 K, reproducing the experimental data. These results suggest that room-temperature superconductivity at pressures accessible by experiments, i.e. less than 360 GPa, is difficult to be obtained in pure solid hydrogen, whereas it is sufficiently expected in hydrogen compounds.

研究分野：高圧物性理論

キーワード：固体水素　水素化合物　金属化　高温超伝導　第一原理計算　結晶構造予測　ポテンシャルエネルギー面トレッキング　遺伝的アルゴリズム

１．研究開始当初の背景

水素は最も単純な電子構造をとる元素であるが、温度や圧力を変化させることによって複雑で多様な振る舞いを示す。水素を超高圧縮すると金属の固体相が出現すると考えられており、このとき高いデバイ温度と強い電子-フォノン相互作用によってBCS理論の範疇で室温超伝導が得られると予言されている（N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **21**, 1748 (1968).）。金属固体水素を目指してこれまで数多くの高圧実験が行われているが、最小元素の水素は高圧実験や解析が困難となるため、その発見には至っておらず、物性科学における「聖杯」とも言われている。

固体水素の高圧実験が技術的に困難な点に加えて、固体水素の金属化はダイヤモンド・アンビル・セルを用いた一般的な静的高圧実験による発生圧力の限界値（約360万気圧）以上で起こると考えられているため、第一原理電子状態計算を用いたコンピュータ・シミュレーションによる理論予測は金属固体水素の研究を行う上で必須となる。これまでの研究で我々は遺伝的アルゴリズムを用いた結晶構造予測手法によって金属相の探索を実施したところ、先行研究で予測されているセシウムⅣ型構造に加えて、それが歪んだ斜方晶 *Fddd* 構造が500万気圧以上の圧力領域で出現することを予測した（T. Ishikawa *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 104102 (2014).）。これらの結晶構造は強い電子-フォノン相互作用を示し、超伝導転移温度の計算値が350 Kに到達することが明らかになった。

２．研究の目的

予測した *Fddd* 構造は、計算セル内に16原子という制約の下で構造探索を実行して得られた安定構造であるため、更に安定な結晶構造が見落とされている可能性が考えられる。そこで、遺伝的アルゴリズムとは異なる、独自に考案した結晶構造探索手法の「ポテンシャルエネルギー面トレッキング」を適用させて固体水素の新高圧相を探索する。ポテンシャルエネルギー面トレッキングは注目する結晶構造の近傍に存在する別の安定構造や準安定構造を効率良く探索できる利点がある。そのため、セシウムⅣ型構造を出発点に選び、数十～数百原子で構成されるスーパーセルを使ってシミュレーションを実行すれば固体水素の新奇金属相・高温超伝導相の発見に繋がると期待される。また、得られた知見を基に、実験で到達可能な圧力領域における高温超伝導の可能性について検証を行う。

３．研究の方法

ポテンシャルエネルギー面トレッキングは、結晶構造に微小変形を加えて得られる復元力を反転させることによって、ポテンシャル障壁を乗り越えさせて別の安定構造を探索する独自に考案・開発した手法である（T. Ishikawa, Comput. Mater. Sci. **92**, 36-40 (2014).）。密度汎関数理論に基づく第一原理計算コードパッケージの Quantum ESPRESSO に、自作のポテンシャルエネルギー面トレッキングコードを実装して、500万気圧・300ケルビン、600万気圧・300ケルビンの条件下で結晶構造探索を実行した。セシウムⅣ型構造を出発構造として選び、そのプリミティブセルを 4×4×2 に拡張したスーパーセル（128原子）を計算セルとして使用した。各温度・圧力下において64通りのトレッキング経路を調べて安定構造を探索した。計算セルの更新を行うごとに内部原子について0.2ピコ秒の分子動力学シミュレーションを実行し、原子位置及び圧力を緩和させた。Perdew、Burke、Ernzerhof による一般化密度勾配近似および Vanderbilt ウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた。6×6×4 のグリッドを使って k 空間積分を行い、カットオフエネルギーを 72 Ry に設定した。

４．研究成果

500万気圧・300ケルビンでは、2つのトレッキング経路がセシウムⅣ型構造に戻り、2経路が *Cmca*-4 構造に到達した（図1）。*Cmca*-4 構造は第一原理計算によって古くから予測されている低圧領域の結晶構造であり、水素分子（H_2分子）が周期的に並んで結晶を形成している。また、8経路が *Fddd* 構造に到達したが、それぞれ *b* 軸と *a* 軸の長さの比率（*b*/*a*）が異なっており、6種類の安定点の存在が明らかになった。

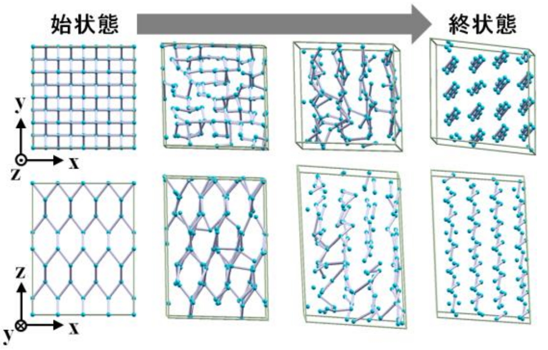

図１　500万気圧・300ケルビンでポテンシャルエネルギー面トレッキングを実行して得られたセシウムⅣ型（始状態）から *Cmca*-4（終状態）への構造相転移。

また、600万気圧・300ケルビンではセシウムⅣ型構造や *Cmca*-4 構造は得られず、500万気圧でのシミュレーションと同様に11経路が *b*/*a* の異なる複数の *Fddd* 構造に到達した（図2）。セシウムⅣ型構造と複数の *Fddd* 構造は図2で示すように *x*-*y* 面内における格子歪みの違いだけで表現できるため、それらの間のエンタルピー差は0.4 mRy/atom 以下と非常に小さい。それゆえ、固体水素金属相ではこれらの安定点を自由に変動している状態が出現していると考えられる。この成果

について第 25 回高圧国際会議（AIRAPT-25、T. Ishikawa *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. (accepted).）や第 56 回高圧討論会で発表を行った。

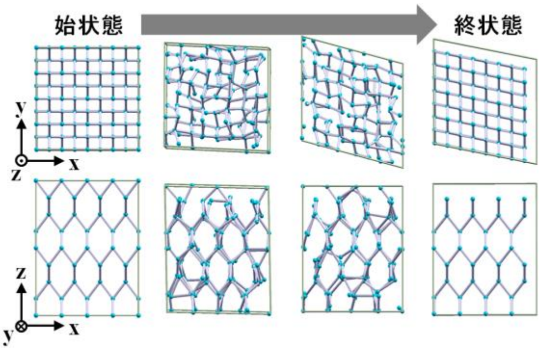

図 2　600 万気圧・300 ケルビンでポテンシャルエネルギー面トレッキングを実行して得られたセシウムⅣ型（始状態）から *Fddd*（終状態）への構造相転移。

一方、上記以外のトレッキング経路は全てポテンシャルエネルギー面の高エネルギー領域にトラップされてしまい、尤もらしい結晶構造には到達できなかった。また、圧力・温度条件や出発構造を変更させて同様のシミュレーションを試したが、現在のところ新高圧相の発見には至っていない。本研究課題を遂行して得られた知見や構築した技術を活用して固体水素の新高圧相探索を今後も引き続き実施する計画である。

上で述べたように水素単体では金属化・超伝導化に 360 万気圧以上の加圧が必要となるが、水素を金属元素や金属化が容易に起こる元素に化合させることによって、低圧領域で高温超伝導が獲得できるという理論予測が 2004 年に発表された（N.W. Aschcroft, Phys. Rev. Lett. **92**, 187002 (2004).）。それを実験的に証明するために数多くのグループによって水素化合物の超伝導探索が実施され、そして 2015 年に水素と硫黄の化合物である硫化水素（H_2S）が 155 万気圧で 203 ケルビンの超伝導になることが発見された（A. P. Drozdov *et al.*, Nature **525**, 73 (2015).）。この超伝導転移温度（T_c）は銅酸化物が持つこれまでの最高値の 164 ケルビンを大きく更新するため、新たな高温超伝導水素化合物を求めて現在も世界規模で研究が行われている。本研究課題申請時は H_2S の高温超伝導がまだ発見されていなかったため、当初の研究計画に含まれていないが、本研究課題と密接に関連する重要な研究テーマであるため、採択後の研究計画に「水素化合物の超伝導研究」を追加した。

硫黄-水素系における 203 ケルビンの高温超伝導相を実験で得るためには、30-70 ケルビンを示すもうひとつの超伝導相を経由する必要がある。前者は high-T_c 相、後者は low-T_c 相として区別され、両者の間で何らかの相転移が起こっていると予想されている。high-T_c 相については第一原理計算（D. Duan *et al.*, Sci. Rep. **4**, 6968 (2014), I. Errea *et al.*, Nature **532**, 81 (2016).）と X 線回折実験（M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa *et al.*, Nat. Phys. **12**, 835 (2016).）から立方晶 $Im\text{-}3m$ 構造をとる H_3S が有力視されているが、low-T_c 相についてはまだ詳細が明らかになっておらず、更なる研究が必要である。我々は、出発物質の H_2S が high-T_c 相の H_3S へと変化する過程で low-T_c 相が出現するという実験事実に着目し、水素量が両者の間をとる H_5S_2 を low-T_c 相の候補として仮定して、遺伝的アルゴリズムを適用させて結晶構造探索を実行した。その結果、H_5S_2 は 110 万気圧付近で熱力学的に安定な化合物として出現し、更なる加圧によって $3H_5S_2 \rightarrow 5H_3S + S$ という分解が生じ、high-T_c 相が出現することを予測した（T. Ishikawa *et al.*, Sci. Rep. **6**, 23160 (2016).）。H_5S_2 における T_c の計算値は 100-150 万気圧の領域で 50-70 ケルビンを示し、low-T_c 相の実験データと良く一致する結果が得られた（図 3）。この成果は科学新聞（2016 年 4 月 15 日）などにも取り上げられた。

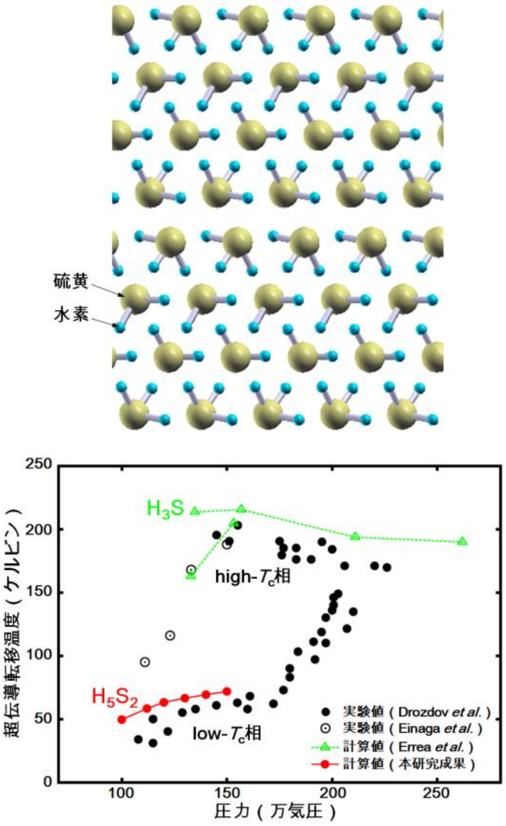

図 3　遺伝的アルゴリズムを使って予測した H_5S_2 の結晶構造と超伝導転移温度の比較。

また、同手法をアルゴン-水素系に適用させて、新奇高温超伝導水素化合物の探索を実施したところ、絶縁体の ArH_4 が 700 万気圧で金属の ArH_2 と固体水素に分解することを予測した。超伝導転移温度は加圧と共に徐々に

上昇し、1500 万気圧でアルゴン格子間に存在する H_2 分子が解離して超伝導転移温度が 0.2 ケルビンから 68 ケルビンまで飛躍的に上昇することが明らかになった。これらの成果について第 57 回高圧討論会及び日本物理学会 2016 年秋季大会で発表を行った。

以上をまとめると、固体水素の新奇金属相・高温超伝導相を探るために、計算セル内の原子数を先行研究の 16 原子から 128 原子に拡張してポテンシャルエネルギー面トレッキングを実行したが、新たな高圧相の発見には至らなかった。しかし、そのシミュレーションから、セシウムⅣ型構造と *b*/*a* の異なる複数の *Fddd* 構造との間を自由に変動できる状態が 500 万気圧以上で出現していることが明らかになり、金属固体水素について新たな知見が得られた。また、本研究課題と密接に関連する水素化合物の高温超伝導について 2015 年に大きな発見があり、そのことを受けて遺伝的アルゴリズムを使って硫黄-水素系化合物の超伝導研究も開始したところ、観測されている low-T_c 相の実験データを良く再現する新奇超伝導水素化合物 H_5S_2 を予測した。アルゴン-水素系にも同手法を適用させて 68 ケルビンの超伝導を示す ArH_2 及び ArH_4 を予測した。これらの結果を基に辿り着いた結論としては、「実験で到達可能な圧力領域における高温超伝導の実現」は水素単体ではやはり困難となるが、水素化合物では十分期待できるため、本研究課題を遂行して得られた知見や確立した技術を今後の新奇高温超伝導水素化合物の探索に役立てていきたい。

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　4　件）
① 石河孝洋､｢進化論的手法による超伝導水素化合物の探索｣､高圧力学会誌｢高圧力の科学と技術｣､（掲載決定）査読有.
② M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa, K. Shimizu, M. I. Eremets, A. P. Drozdov, I. A. Troyan, N. Hirao and Y. Ohishi, “Crystal structure of the superconducting phase of sulfur hydride”, Nat. Phys. **12**, 835-838 (2016) doi:10.1038/nphys3760　査読有.
③ T. Ishikawa, A. Nakanishi, K. Shimizu, H. Katayama-Yoshida, T. Oda, and N. Suzuki, “Superconducting H_5S_2 phase in sulfur-hydrogen system under high-pressure”, Sci. Rep. **6**, 23160 (2016) doi:10.1038/srep23160　査読有.
④ T. Ishikawa, H. Nagara, T. Oda, N. Suzuki, and K. Shimizu, “Crystal structure and superconductivity in atomic hydrogen: Deformation between $I4_1/amd$ and *Fddd*”, J. Phys.: Conf. Ser.（掲載決定）査読有.

〔学会発表〕（計　16　件）
① 石河孝洋, 「高圧極限環境下における物質の結晶構造と超伝導性に関する第一原理的研究」(招待講演）, 日本物理学会第 72 回年次大会, 大阪大学豊中キャンパス, 2017 年 3 月 17 日-20 日.
② 石河孝洋, 中西章尊, 清水克哉, 小田竜樹, 「アルゴン水素化物の結晶構造と超伝導に関する第一原理的研究」, 第 57 回高圧討論会, 筑波大学大学会館（つくば市）, 2016 年 10 月 26 日-29 日.
③ T. Ishikawa, “First-principles study on superconductivity in hydrogen compounds under high-pressure”（招待講演）, EU-JAPAN Workshop on Computational Materials Design and Realization for Spintronics, Moltronics, Quantronics, Superconductivity and Topotronics, Peter Grünberg Institute, Jülich Research Centre, Jülich (Germany), 2016 年 9 月 18 日-30 日.
④ 石河孝洋, 中西章尊, 清水克哉, 小田竜樹, 「アルゴン水素化物の超伝導性に関する第一原理的研究」, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢大学, 2016 年 9 月 12 日-16 日.
⑤ T. Ishikawa, A. Nakanishi, K. Shimizu, H. Katayama-Yoshida, T. Oda, and N. Suzuki, “First-principles prediction of superconducting H_5S_2 phase in sulfur-hydrogen system”, 54th EHPRG Meeting, Bayreuth (Germany), 2016 年 9 月 4 日-9 日.
⑥ 石河孝洋, 「第一原理計算から予測される超伝導硫黄水素化物 H_5S_2」(招待講演), 2016 年度地球惑星科学・高圧物質科学研究会合同研究会, 関西学院大学梅田キャンパス, 2016 年 8 月 28 日.
⑦ T. Ishikawa, A. Nakanishi, K. Shimizu, H. Katayama-Yoshida, T. Oda, N. Suzuki, "Superconducting H_5S_2 compound from first-principles", The 17th International Conference on High Pressure in Semiconductor Physics (HPSP-17) & Workshop on High-pressure Study on Superconducting (WHS), Sanjo Conference Hall (Bunkyo-ku, Tokyo), 2016 年 8 月 7 日-11 日.
⑧ 石河孝洋, 「遺伝的アルゴリズムによる硫黄-水素系化合物の高圧相探索」（招待講演）, 物性研究所スパコン共同利用・CCMS 合同研究会「計算物質科学の今と未来」, 東京大学物性研究所, 2016 年 4 月 4 日-5 日.
⑨ T. Ishikawa, “Prediction of superconducting H_5S_2 phase in compressed sulfur-hydrogen system”

（招待講演），Workshop on Computational Nano-Materials Design and Realization for Energy-Saving and Energy-Creation Materials, Osaka University (Japan), 2016 年 3 月 25 日-26 日.

⑩ 石河孝洋, 中西章尊, 清水克哉, 吉田博, 小田竜樹, 鈴木直, 「高圧力下における硫黄-水素系化合物の結晶構造と超伝導性に関する第一原理的研究」, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学, 2016 年 3 月 19 日-22 日.

⑪ T. Ishikawa, "Pressure-induced superconductivity in sulfur-hydrogen system from first-principles"（招待講演）, International Symposium on Computing Energy Landscape in Material Science and Particles Physics, Kanazawa University (Japan), 2016 年 2 月 19 日-20 日.

⑫ T. Ishikawa, A. Nakanishi, K. Shimizu, H. Katayama-Yoshida, T. Oda, and N. Suzuki, "First-principles study on sulfur hydride system under high-pressure"（招待講演）, International Symposium on Present and Future of Material Sciences, Osaka University (Japan), 2015 年 11 月 17 日-18 日.

⑬ 石河孝洋, 中西章尊, 清水克哉, 吉田博, 小田竜樹, 鈴木直, 「遺伝的アルゴリズムによる硫黄水素化物の高圧相探索」, 第 56 回高圧討論会, JMS アステールプラザ（広島市）, 2015 年 11 月 10 日-12 日.

⑭ 石河孝洋, 「第一原理計算による固体水素高圧相の探索」, 第 56 回高圧討論会, JMS アステールプラザ（広島市）, 2015 年 11 月 10 日-12 日.

⑮ 石河孝洋, 中西章尊, 清水克哉, 吉田博, 小田竜樹, 鈴木直, 「遺伝的アルゴリズムによる高圧力下における H_xS の結晶構造探索」, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学, 2015 年 9 月 16 日-19 日.

⑯ T. Ishikawa, H. Nagara, T. Oda, N. Suzuki, and K. Shimizu, "Crystal structure and superconductivity in atomic hydrogen: Deformation between $I4_1/amd$ and *Fddd*", Joint AIRAPT-25 & EHPRG-53, Madrid (Spain), 2015 年 8 月 30 日-9 月 4 日.

〔その他〕
報道関連

① 科学新聞（2016 年 4 月 15 日）:
高温超伝導機構解明につがる硫黄水素化物発見

② 科学新聞（2016 年 5 月 27 日）:
マイナス 70 度 C の高温超伝導体　結晶構造解明

ホームページ

① 高温超伝導機構の解明につながる硫黄水素化物を発見
http://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2016/20160323_1

② 世界初！-70℃の高温超伝導体の結晶構造を解明
http://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2016/20160510_2

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

(4)研究協力者
なし