

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400353

研究課題名(和文)水素化合物の金属化及び超伝導の理論研究

研究課題名(英文)Theoretical study of metallization and superconductivity of hydrides

研究代表者

阿部 和多加 (Abe, Kazutaka)

東北大学・電気通信研究所・助教

研究者番号：00361197

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：常圧におけるGeの典型的な水素化合物はGeH₄であるが、175 GPa以上ではGeH₃が安定化されることを予測した。これは金属相であり、超伝導転移温度は100 K程度を超えると見積もっている。

また、常圧では極めて不安定なSb、Bi水素化合物が、加圧により安定となることを示した。SbH₂、SbH₃、BiH₂、BiH₃がそれぞれ、150、150、100、250 GPaで現れる。いずれも、電子の非局在性が顕著な金属相であり、超伝導転移温度は40～70 Kに分布している。

研究成果の概要(英文)：Although the typical hydride of Ge is GeH₄ at ambient pressure, GeH₃ has been predicted to be stabilized beyond 175 GPa. The proposed phases are metallic, and the superconducting transition temperatures are estimated to exceed about 100 K.

We have also found that hydrides of Sb and Bi are possible at high pressures while they are highly unstable under normal conditions. SbH₂, SbH₃, BiH₂, and BiH₃ have been shown to be stabilized beyond 150, 150, 100, and 250 GPa, respectively. The phases are metallic with quite dispersive electronic structures, and the superconducting transition temperatures lie in the range from 40 to 70 K.

研究分野：物性理論

キーワード：金属水素化合物 第一原理計算 超伝導

1. 研究開始当初の背景

水素化合物が圧力誘起により金属化した場合、高い超伝導転移温度 (T_c) を示すといわれている。この予想の根拠は、金属水素における高温超伝導の議論と同じだ。つまり、水素の質量が小さいためフォノンの振動数が高くなること、水素が内殻電子を持たないため電子-イオン相互作用が大きいこと、そして、圧縮により単位体積当たりの状態密度が大きくなることの3つによる。水素リッチな化合物であればある程、より高い T_c が期待できる。

純粋な水素ではなく水素化合物に注目する理由は、水素がなかなか金属化しないという事実にある。ダイヤモンドアンビルセルによる圧縮では、水素の高圧実験は 300 GPa 以上まで達している。しかし金属化したという確証はまだ得られておらず、おそらく金属水素が現れるのは 400 GPa を超えてからだろう。これは、ダイヤモンドアンビルセルで達成できる限界圧力を超えており、現在の実験技術で実現するのは難しい。一方で水素化合物に目を向ければ、その種類は多く結合形態も多様であるため、純粋な水素よりも低圧での金属化が期待できる。このような経緯から、これまでも水素化合物の金属化は実験、理論の両面から調べられてきた。ただ理論的な研究の場合、ほとんどは常圧における化合物組成を仮定した上での議論に絞られているのが実情であった。

圧力誘起以外にも、水素化合物を金属化する方法がある。その一例が、古くから知られているアルカリ(土類)金属-アンモニアだ。例えばリチウム-アンモニアの場合、アンモニア液体にリチウム元素を溶かすと、濃度が 4 mol % metal 程度以上で金属的性質を示す。さらにこの液体を冷やしていくと、89 K で固体金属の $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ となる。実際には LiNH_2 が安定な化合物なので $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ は準安定であるが、常圧で金属相をなすところは興味深い。この系は 25K 以下で反強磁性相になることもあり、超伝導転移はみられていない。しかしこの反強磁性の振る舞いは、何らかの手段(例えば若干の加圧)により避けることが可能と思える。金属-アンモニアは今のところ常圧での話であり、上で挙げた高温超伝導の条件は当てはまらないが、それでも高い T_c の可能性を秘めた系といえる。

2. 研究の目的

圧力による水素化合物の金属化

分子性固体の金属化密度を簡単に予測する方法として、Goldhammer-Herzfeld の基準がある。これによると、分子の分極率 α 、一分子当たりの体積 V としたとき、金属化が起きる条件は次のように表せる。

$$1 = 4\pi\alpha / 3\Omega$$

分子の分極率が大きければ、低密度で金属化

することをこの関係式は示している。かなり粗い見積りであるが、金属化のしやすさを物質間で相対的に比較する上では、思いのほか正しい結果を与える。

本研究では分極率の大きい水素化合物に着目し、高圧での構造と電子状態を第一原理計算により探る。比較的低压で金属化するものを特定し、得られた金属相に対しては T_c を求め、高温超伝導体となり得る物質を提案する。また、常圧における組成のみに対象を限らず、組成の変化も含めた物質探索を実行する。

金属溶解による水素化合物の金属化

アルカリ金属-アンモニアでは、金属化において溶媒和電子が重要な役割をはたしている。溶媒和電子は、溶媒分子の双極子モーメントを作る場に電子が捉えられることで形成される。つまり、溶媒分子の永久双極子モーメントまたは分極率が大きければ、溶媒和電子は形成されやすい。

この考察から本研究では、水素化合物として、永久双極子モーメントをもつ分子、また分極率の大きい分子に着目する。また圧力の効果を含めて金属-水素化合物系を広く調べ、常圧または比較的低压での高温超伝導の候補を第一原理計算から提案する。

3. 研究の方法

計算手法

密度汎関数法による第一原理計算を用いる。構造探索には、定温定圧分子動力学およびメタ・ダイナミクスを利用する。さらに進化的アルゴリズム、またはそれに類似する方法を用いた構造探索コードを開発し、構造探索の精密化と効率化を図る。超伝導転移温度は Allen-Dynes の補正を加えた McMillan の式から見積もる。

圧力誘起による金属化

分極率の大きい分子に着目し、水素化合物の圧力誘起金属化を調べる。さらに、組成の変化も含めて金属化を議論する。

金属溶解による金属化

永久双極子モーメントを持つ分子、又は分極率の大きい分子に着目する。常圧及び圧力下での金属化の可能性を探る。

4. 研究成果

高圧 GeH_3 : A15 構造の可能性

Ge の最も安定な水素化合物は GeH_4 である。しかし実はこの分子も準安定であり、熱力学的に安定な状態では Ge と H に相分離するとされる。本研究では、この相分離した状態を圧縮していくと、約 175 GPa で GeH_3 相が現れることを示した。構造は A15 構造、またはそれをやや歪ませた構造が候補として挙げられている。いずれも金属相であり且つ T_c が 100 K 程度になるとの見積もりを得ている。

特に A15 構造の場合、予想される T_c は 140 K にも達する。この値は、圧力が 200 GPa 以下ということ踏まえ、水素化合物に関して予測された T_c の中でもかなり高い。

実は、Ge の隣の元素である Ga に関して、A15 構造の可能性が既に指摘されている。A15 GaH_3 は金属相であるが、ただフェルミエネルギー付近に擬ギャップが存在している。この影響で、圧力の増加とともにフェルミエネルギーでの状態密度が小さくなり、 T_c も低下してしまう。ここで Ga を Ge に置き換えれば、フェルミエネルギーがシフトして状態密度が大きくなり、 T_c が上がるのではとの推測が、 GeH_3 を調べる動機づけのひとつであった。 GeH_3 という組成はやや奇妙だが、結果としては高圧における安定性が示された。圧縮状態が化学的性質を変える一例として捉えることができる。またこの物質では、原子核の零点エネルギーを考慮しない場合、 GeH_3 相への転移圧は 175 GPa から 220 GPa まで上昇する。零点エネルギー（原子核の量子性）が、相分離の形態に大きく影響する系であることが分る。

A15 構造をもつ化合物 (Nb_3Sn , V_3Si 等) は、1980 年代の半ばまで、高い T_c (10~20 K) が観測される物質として注目を集めてきた。その後、銅酸化物における高温超伝導の流行などもあり A15 化合物の研究はあまり行われなくなってきたが、そのメカニズムは未だにはっきりしていない。遷移金属元素を含む典型的な A15 化合物と、本研究で調べた GeH_3 では、当然ながら電子状態は異なる。しかし、どちらも高い T_c を与えるという共通点は単純な興味を引く。もう一度、A15 構造を詳しく研究する動機づけを与える研究成果といえる。

Bi, Sb 水素化合物の金属化

Goldhammer-Herzfeld の基準によると、分極率の大きい分子ほど、低密度で金属化しやすい。ところで、分極率が大きいことは、しばしば分子結合の弱さを示唆する。つまり非常に分極率の大きな分子を考えれば、それは分子として不安定なものとなるだろう。このような考察から本研究では、常圧で極めて不安定な重元素水素化合物に着目した。その結果、Sb, Bi 水素化合物における金属相の可能性を見出した。

Sb, Bi 水素化合物は、低圧では各元素への相分離に対して不安定である。しかし加圧により、 SbH_2 , SbH_3 金属相が 150 GPa 以上、そして BiH_2 , BiH_3 金属相がそれぞれ 100, 250 GPa 以上で安定化されることが分った。いずれもバンド分散が大きい nearly free electron 的金属となっており、超伝導転移温度は 40~70 K 程度と見積もっている。

孤立分子の分極率を計算値してみると、 SbH_3 , BiH_3 分子でそれぞれ 7.50, 8.23³ となる。また (SbH_2 , BiH_2 相に対応するものとして) Sb_2H_4 , Bi_2H_4 分子を考慮すると、分極率はそれぞれ 21.10, 24.50³ である。原子数

が異なると単純に比較できないが、 NH_3 の分極率が 2.19³ であることを考えれば、これらかなり大きな値であることが分るだろう。そして、Goldhammer-Herzfeld の基準が示唆するように、 SbH_2 , SbH_3 , BiH_2 , BiH_3 相が金属化するのには (その安定性は別として) かなりの低圧だ。このため、安定化される ~100 GPa 領域に達すると、その電子状態は非局在性の非常に強いものとなる。このように大きなバンド分散をもつ金属水素化合物は、通常あまりない。これまでに金属化が予測された物質では SnH_4 , PbH_4 が挙げられる程度であり、つまり、同様に不安定な重元素水素化合物のみとなる。

常圧で不安定な物質は、しばしば議論の出発点で対象外にされてしまうことがある。しかし不安定な物質ほど、低圧における金属化の可能性の高いことが、本研究結果から分る。常圧における化学的知識を超え、普通では明らかに存在しえない水素化合物を対象を広げていくことも、今後重要となるであろう。

自己無撞着調和近似によるフォノン解析

水素化合物では、水素の質量が小さいため、原子核の零点振動が無視できない。純粋な水素に関していうと、零点エネルギーは陽子当り 0.2~0.3 eV と見積もられている。構造間のエネルギー差が一原子当り 0.01 eV のオーダーであることを考えると、この値はかなり大きい。そして零点エネルギーが大きいことは、低温でも原子振動の振幅が大きく、非調和性が顕著になることを意味している。

この非調和零点振動の問題に対し、自己無撞着調和近似 (SCHA) によるアプローチを進めた。手続きとしては、まず原子間有効二体ポテンシャルを第一原理計算に基づいて作成し、そのポテンシャルの下で SCHA を実行している。固体水素に対して適用した結果、SCHA により計算された非調和性は、陽子当りの零点エネルギーを 0.01eV のオーダーで低下させた。またこの低下は分子相で特に大きく、即ち、非調和効果により分子解離圧が上昇する傾向があることを示唆している。

大きな零点振動は、水素を含む系に必ずつきまとう問題だ。一貫した手続きで零点振動を扱う方法が確立できれば、水素化合物のみならず、物質科学全般における有効な計算手段になると期待できる。

ランダム構造探索法の開発

安定構造を探る手法として、ランダム構造探索法のコードを開発し、その有効性を確認した。手続きは単純であり、まずランダムに構造パラメータを生成し、多数の初期構造を作る。そして構造緩和を実行し、最低エネルギー構造を特定するだけである。

探索過程において、第一原理計算の精度を高く保たないと、本来安定な構造であっても、最低エネルギー構造として現れないことがしばしばある。このため、構造探索の段階で

も常に高い精度を保つことが要求され、それが計算時間の増大につながる。これを回避するため、本手法では、エネルギーの低い構造を数種類選びだすようにした。その後精度の高い計算を別途実行し、最安定構造を特定する。これにより、構造探索コード実行段階では、計算精度をそれほど上げずにすむ。構造選択の際、実質的には同等の構造を重複して選んでしまうことがある。これを避けるため、二体分布関数の比較を行い、構造が異なるかどうかの判断をしている。

現在の主流としては、進化的アルゴリズム等を用いた構造探索がある。進化的アルゴリズムには遺伝プロセスの設定が幾つかあるが、ただ、そこに物理的根拠はあまりない。また条件によっては、準安定構造に捕まり、抜け出すのに時間がかかる場合もある。それであれば、全くランダムに構造探索するのも意外に有効なのではないかとの動機から、本手法は試みられた。極めて単純であり、一見、非効率的にみえる。しかし、例えばユニットセルに12個程度の原子が含まれる場合でも、100~200個程度のサンプル構造を集めると大体の安定相が求まることが確認できた。また探索過程において、それぞれのサンプル構造を全く独立に扱えることは、計算遂行上大きな利点といえる。

圧力下における金属-アンモニア

リチウム-アンモニアの常圧における固相の組成は $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ 固体である。しかし本研究では、約15 GPa程度加圧することにより、 $\text{Li}(\text{NH}_3)_3$ という新たな組成の固体が現れることを予測した。この相ではそれぞれの $\text{Li}(\text{NH}_3)_3$ クラスターがスピン分極しており(但しクラスター間の磁気的カップリングは非常に弱い)、15 GPa付近では僅かにバンドギャップをもつ。しかし50 GPaまで加圧すると金属となり、さらに80 GPaでは各クラスターのスピン分極が消えて非磁性金属となることが分った。この圧力は、水素化合物の金属相としては低いものであり、比較的低压での高温超伝導実現の可能性を示すものである。

ナトリウム-アンモニアに関して、50 GPaまで加圧することで、リチウムの場合と同様に $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$ 固体を形成しうることが分かった。この系では、70 GPa付近で金属化が起き、150 GPaでスピン分極が消える。ナトリウム-アンモニアはリチウム-アンモニアと異なり、常圧では固溶体が存在せずNaと NH_3 に相分離してしまう。圧力により固溶体が可能になるという本結果は、既存の金属-アンモニア系はもとより、常圧では存在できない金属-水素化合物系に対しても、圧力下での振る舞いを調べる必要があることを示唆している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

1. Kazutaka Abe and N. W. Ashcroft
Stabilization and highly metallic properties of heavy group-V hydrides at high pressures
Phys. Rev. B **92** (22), 224109/1-5 (2015)
査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.92.224109
2. Kazutaka Abe and N. W. Ashcroft
Quantum disproportionation: The high hydrides at elevated pressures
Phys. Rev. B **88** (17), 174110/1-5 (2013)
査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.88.174110

〔学会発表〕(計3件)

1. 阿部和多加, N. W. Ashcroft
Bi及びSb水素化合物の高圧金属相
日本物理学会 第71回年次大会
(東北学院大学 2016/3/19-22) 19pBG-6
2. 阿部和多加, N. W. Ashcroft
高密度水素の分子解離圧に対する非調和零点エネルギーの効果
日本物理学会 第70回年次大会
(早稲田大学 2015/3/21-24) 22aAC-10
3. 阿部和多加, N. W. Ashcroft
高圧における GeH_3 の安定性と超伝導
日本物理学会 2013年秋季大会
(徳島大学 2013/9/25-28) 27aDF-9

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

阿部 和多加 (ABE, Kazutaka)
東北大学・電気通信研究所・助教
研究者番号: 00361197