

計算科学とデータ科学の融合による高温超伝導水素化合物の探索

Search for high- T_c superconducting hydrogen compounds by integration approach of computational and data sciences

(日本物理学会推薦)

代表研究者 物質・材料研究機構 石河 孝洋 National Institute of Materials Science Takahiro ISHIKAWA
協同研究者 なし

I developed and applied an efficient search method for high-temperature (T_c) superconducting hydrogen compounds, which is based on an integration of computational science and data science. To strengthen our database on the superconducting hydrogen compounds, I explored the pressure-induced superconducting phases in hydrogen-oxygen-sulfur and hydrogen-phosphorous-sulfur ternary systems using crystal structure prediction technique based on a genetic algorithm and first-principles calculations. In the hydrogen-oxygen-sulfur system, the metallic and superconducting phases have not been obtained so far, whereas the pressure-induced structural phase transitions of solid sulfuric acid (H_2SO_4) and stabilization of new compound, H_6SO_6 , were predicted. In the hydrogen-phosphorous-sulfur system, the superconducting transition temperature of H_3S is increased from 189 to 212 K by 6.5% doping of phosphorous. Further, I increased the number of binary hydrogen compounds included in the database to 62 and redeveloped a superconductivity predictor from the data by a genetic programming technique. Performing a regression analysis based on the predictor, I obtained the candidates for high- T_c superconductivity, $KScH_{24}$ with $T_c = 150$ K and $SrZrH_{20}$ with $T_c = 230$ K at 100 GPa.

研究目的

155 GPa まで高圧縮された硫化水素が 203 K (-70°C)で超伝導になることを2015年にMax Planck 化学研究所の高圧実験グループが発見し¹、銅酸化物系で記録された超伝導転移温度のこれまでの最高値を20年ぶりに大きく更新したことで注目されている。2018年の8月には、190 GPa まで圧縮したランタンの水素化合物が更に高温となる260 Kで超伝導になることをSomayazuluらが観測し²、室温超伝導にあと一步のところまで迫っている。室温超伝導が実現すれば、それを応用することでエネルギー問題や環境問題の解決に繋がると考えられているため、超高压実験や第一原理計算による新奇超伝導水素化合物の探索が現在集中的に行われている。

高圧縮水素化合物のX線回折測定による結晶構造特定や電気抵抗測定・磁気測定による超伝導の探索は

技術的に困難な部分が多く、コストや時間を大きく費やしてしまうため、熱力学的に安定な化合物や高温超伝導の候補物質の第一原理計算による予測は研究を効率良く進めるための重要な研究手段となる。しかし、3元系以上になると水素化合物を構成する元素の組み合わせは膨大な数となるため風潰しに探索を行う方法は実際問題として不可能である。そこで、進化的アルゴリズムの代表的手法となる遺伝的アルゴリズム及び遺伝的プログラミングを活用し、計算科学とデータ科学を融合させることによって、高温超伝導物質の探索を効率化する方法を考案した。この方法は、①遺伝的アルゴリズムを用いて物質の熱力学的に安定な結晶構造や化学組成を決定する、②決定した結晶構造を使って第一原理計算を実行し、超伝導データや種々の物性データを取得してデータベースに集約する、③遺伝的プログラミングを用い

てデータベース中のデータを基に超伝導性予測器を作成する、④3 元系水素化合物のデータセットを準備し、これを予測器に渡して回帰分析によって高温超伝導物質の候補を選出する、という4つの手順で構成される。①→②→③→④→①→…とサイクルを回すことによって、候補物質の第一原理的検証、データベースの強化、予測器の改善が行われるため、効率のよい物質探索が可能となる。

本研究では、文献がほとんど存在しない3元系水素化合物の超伝導データを収集する目的として、高温超伝導が観測された硫黄水素化合物を基本とする水素-酸素-硫黄系及び水素-リン-硫黄系に対して上述の手順①及び②を実行した。また、2元系水素化合物の超伝導については第一原理計算による予測結果が様々な理論グループによって続々と報告されているためそれらをデータベースに集約し、手順③及び④を実行して高温超伝導の候補物質を選定した。

研究経過

水素-酸素-硫黄系

硫化水素 (H_2S) の硫黄を同じカルコゲンの酸素に完全置換して得られる氷 (H_2O) は、共有結合性が強く、90 GPa 以上で出現する ice-X 相を 500 GPa まで加圧しても 9 eV ものバンドギャップをもった絶縁体として存在することが第一原理計算で予測されている³。そのため、高温超伝導体の H_2S と絶縁体の H_2O の中間状態に対応する水素-酸素-硫黄系では、化学組成比や圧力などの最適な条件が満たされたときに新規超伝導相が出現する可能性が高い。

本研究では、硫黄-酸素-水素系の代表的化合物である固体硫酸 (H_2SO_4) に焦点を当てて、高圧力下における相安定性及び超伝導性を第一原理的に調べた。 H_2SO_4 は高圧力下で H_2O と三酸化硫黄 (SO_3) に分解する可能性があるため、まずは両者の高圧相を探索したところ、 H_2O は先行研究³と同じく ice-X 相が広い圧力領域に渡って安定に存在し、 SO_3 は 66 GPa で単斜晶 $C2$ から三方晶 $R-3c$ に相転移することを予測した。この結果を踏まえて H_2SO_4 の安定性を調べた結果、60 GPa で単斜晶 Cc から単斜晶 $C2$ に、80 GPa で単斜晶 $P2_1/c$ に相転移して少なくとも 300 GPa まで H_2O と SO_3 には分解せずに安定に存在することが明らかになった。この H_2SO_4 を基に形成エネルギー凸包 (convex hull) を使って熱力学的に安定な化合物を探索したところ、 H_2O を更に含む新化合

物 H_6SO_6 が高圧力下で出現することを予測した。このとき結晶中では H_2SO_4 分子内のふたつの水素原子が隣接するふたつの H_2O 分子へと移動してそれぞれ SO_4^{2-} と H_3O^+ にイオン化した状態が出現する。この化合物は 60 GPa 以上で不安定となり固体硫酸と氷に分解する ($\text{H}_6\text{SO}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) が、300 GPa で分子構造が大きく変化した $C2/m$ 構造が出現して再度安定化することが明らかになった。しかしながら、50 GPa でのバンドギャップを比較すると H_2SO_4 は 6.9 eV、 H_6SO_6 は 7.2 eV とかなり大きく、現在のところ金属相及び超伝導相の発見には至っていない。

水素-リン-硫黄系

H_2S は高圧力下で不安定となり、 H_5S_2 や H_3S などに分解することが第一原理計算から予測されており^{4,5}、硫黄水素化合物で発見された 203 K の高温超伝導はその立方晶 H_3S によって引き起こされていると考えられている⁶。 H_3S の電子状態密度を計算すると、その大きなピーク上にフェルミ準位が出現しており、これが高温超伝導の要因のひとつとなっている。しかし、厳密に言えば、フェルミ準位の位置はそのピークの頂点から高エネルギー側にわずかにずれているため、ホールドープによってその頂点方向にフェルミ準位をシフトさせれば更に高い超伝導転移温度が得られるのではと考えられている。

そこで我々は水素-リン-硫黄系を使って、ホールドープした状態の超伝導性を第一原理計算で調べた。立方晶 H_3S の primitive cell や conventional unit cell を $2 \times 2 \times 2$ に拡張し、硫黄原子 1 つをリン原子に置換する。そして構造最適化を実行し、電子状態やフォノン分散などを計算した後、Allen-Dynes の式から超伝導転移温度 (T_c) を計算した。その結果、 T_c は 6.25 % のドープ量で最大となり、200 GPa で 189 K から 212 K に上昇することが明らかになった⁷。Virtual crystal approximation を用いた先行研究では 280 K まで上昇するという報告があるが⁸、我々の行った、より高精度な方法 (supercell 法) ではそこまでの大きな上昇は得られなかった。

データベース更新、超伝導予測器作成、物質選定

超伝導性予測器の精度を向上させるために2元系水素化合物のデータベース更新に取り組んだ。超伝導性を示す新たな2元系水素化合物が第一原理計算によって続々と発見されており、これら全てのデー

タをデータベースに追加して化合物の種類を 23 から 62 まで増大させた (データ数は 497 個)。その結果を Fig. 1 に示す。アルカリ土類金属やそれに隣接するイットリウム、ランタン、アクチニウムの水素化合物で 200 K を越える T_c が報告されている (MgH_6 で $T_c = 263 \text{ K}^9$ 、 CaH_{12} で 206 K^{10} 、 YH_{10} で 265 K^{11} 、 LaH_{10} で 238 K^{11} 、 AcH_{10} で 204 K^{12})。これらの化合物では、ペアを組んでいる原子から水素分子 (H_2 分子) の反結合軌道に電子が供給されるため、 H_2 分子の結合力が弱くなり、分子同士が繋がって籠状構造を形成している。また、硫黄を筆頭に第 3 周期以降の 14、15、16 族元素の水素化合物も 100 K を超える高温超伝導が予測されており、これらは H_2 分子が解離してペアの原子と共有結合を形成している。

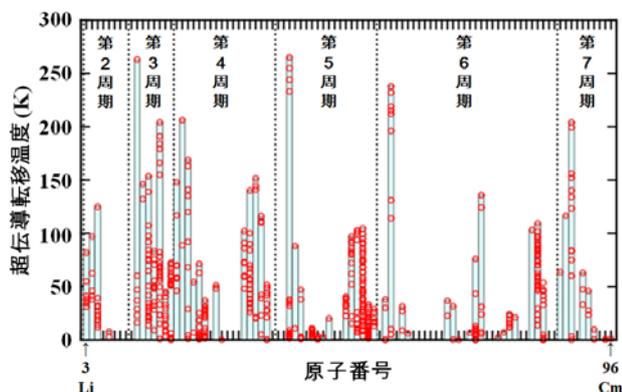


Fig. 1 Superconducting critical temperatures for binary hydrogen compounds, predicted from first-principles calculations.

このデータベースに含まれる全データを使って、超伝導性予測器を作成し直した。まず、圧力、空間群、質量、水素含有量、電子間クーロン斥力定数 μ^* を変数とする関数をランダムに 20 個作成する。各パラメータに該当するデータをデータベースから取り出し、関数に代入して得られた値を超伝導性評価値と名付ける。この評価値と T_c との間の相関が強い関数を優れた関数とみなして 5000 世代まで遺伝的プログラミングで進化させた。これを 50 回繰り返して、10 分割交差検証で最も成績が良かった関数を「超伝導性予測器」として採用した。

予測器で得られた超伝導性評価値と T_c との相関を Fig. 2 に示す。赤丸は訓練データ、緑丸はテストデータに対応する。超伝導性評価値が -80 より上の低 T_c 領域ではデータ点にばらつきがあるため予測性能が下がるが、-80 以下の T_c が 100 K 以上となる高温領域では両者に強い相関が現れており、超伝導性評価

値から見積もられる T_c の値は信頼性の高いものであると言える。

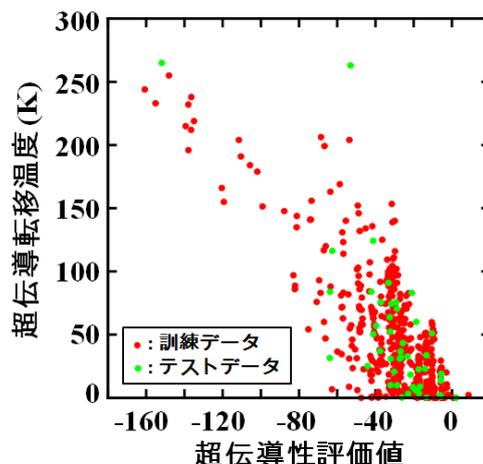


Fig. 2 Correlation between T_c and superconductivity evaluation value obtained from the superconductivity predictor created by a genetic programming. Red and green circles show training and testing data, respectively.

この超伝導性予測器を使って、3 元系水素化合物の超伝導転移温度を調べた。超伝導転移温度が 200 K を超える 6 つの 2 元系水素化合物 (H_3S 、 MgH_6 、 CaH_{12} 、 YH_{10} 、 LaH_{10} 、 AcH_{10}) を基に、原子番号がひとつ小さい原子、ひとつ大きい原子、水素原子で形成されるそれぞれの 3 元系水素化合物 H_6PCl 、 NaAlH_{12} 、 KScH_{24} 、 SrZrH_{20} 、 BaCeH_{20} 、 RaThH_{20} を準備して、三斜晶 (No. 1)、100 GPa、 $\mu^* = 0.13$ の条件下で超伝導性評価値を求めたところ、それぞれ -66.9、-67.3、-88.8、-156.6、-518.2、-72.6 という値が得られた。これらのうち、Fig. 2 で予測が信頼できる、評価値が -160 から -80 までの領域に含まれるものは KScH_{24} 及び SrZrH_{20} のふたつであり、それぞれの T_c は 150 K 及び 230 K と見積もられた。現在は、「研究目的」で述べた 4 つの手順の①に戻って、これらの化合物における予測結果の第一原理的検証に取り組んでいる。

考察

本研究で、進化的アルゴリズムを活用した、計算科学とデータ科学を融合させた物質探索法の基盤を構築し、高温超伝導水素化合物の探索に応用させた。データベースを強化させるために、3 元系水素化合物の水素-酸素-硫黄系、水素-リン-硫黄系について第一原理計算及び遺伝的アルゴリズムを用いた結晶構造予測法を使って相安定性や超伝導性を調べた。水素-酸素-硫黄系では今のところ超伝導相の発見には

至っていないが、新たな高压安定相の発見に繋がった。水素-リン-硫黄系では、高温超伝導性を示す立方晶 H_3S にリンを 6.25% ドープさせることによって超伝導転移温度が 20 K ほど上昇することが明らかになった。一方、2 元系水素化合物については、62 種類の化合物、497 個のデータを文献から収集し、データベースを強化した。遺伝的プログラミングを用いてそれらのデータを基に超伝導性予測器を作成し、200 K を超える 2 元系水素化合物を基本とする 3 元系水素化合物 H_6PCL 、 NaAlH_{12} 、 KScH_{24} 、 SrZrH_{20} 、 BaCeH_{20} 、 RaThH_{20} に適用させたところ、 KScH_{24} 及び SrZrH_{20} はそれぞれ 100 GPa で 150 K 及び 230 K の超伝導になると予測された。

今後は第一原理計算による選出物質の検証を行い、これらの結果と本研究で得られた水素-リン-硫黄系における超伝導データをデータベースに追加して 3 元系水素化合物のデータ数を増やすことを計画している。興味深い結果が得られれば実験家と協力しながら実験による検証にも取り組みたい。現在のところ 200 K を超える高温超伝導は 150 GPa 以上の高压力が必要となるため、低圧力領域で安定化する高温超伝導水素化合物を探索することも今後の重要な研究テーマのひとつとなる。

参考文献

1. A. P. Drozdov *et al.*, *Nature* **525**, 73 (2015).
2. M. Somayazulu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 027001 (2019).
3. C. J. Pickard *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 245701 (2013).
4. T. Ishikawa *et al.*, *Sci. Rep.* **6**, 23160 (2016).
5. D. Duan *et al.*, *Sci. Rep.* **4**, 6968 (2014).
6. M. Einaga *et al.*, *Nat. Phys.* **12**, 835 (2016).
7. A. Nakanishi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 124711 (2018).
8. Y. Ge *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 224513 (2016).
9. X. Feng *et al.*, *RSC Adv.* **5**, 59292 (2015).
10. D. V. Semenov *et al.*, arXiv:1806.00865.
11. H. Liu *et al.*, *PNAS* **114**, 6990 (2017).
12. D. V. Semenov *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 1920 (2018).

研究の発表

口頭発表

1. T. Ishikawa, "Search for superconducting hydrides from first principles", The 2nd International Conference on ROOM TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS, National Institute for Materials Science (Tsukuba), 11th December, 2018 (invited).
2. 石河孝洋、中西章尊、清水克哉、小田竜樹、「固体硫酸の高压相に関する第一原理的研究」、第 59 回高压討論会、岡山理科大学（岡山市）、2018 年 11 月 26 日~28 日。
3. 石河孝洋、中西章尊、清水克哉、「進化論的アルゴリズムを活用したマテリアルズ・インフォマティクスによる超伝導水素化合物の探索」、日本物理学会 2018 年秋季大会、同志社大学、2018 年 9 月 9 日~12 日。
4. 石河孝洋、「水素化物高温超伝導体の探索と放射光実験への期待」、SPRING-8 シンポジウム・サテライト研究会「計算科学による分光理論の進展～SPRING-8 との連携を目指して～」、SPRING-8 萌光館、2018 年 8 月 27 日 (招待講演)。
5. 石河孝洋、中西章尊、清水克哉、小田竜樹、「硫黄-酸素-水素系の高压相に関する第一原理的研究 II」、日本物理学会第 73 回年次大会、東京理科大学野田キャンパス、2018 年 3 月 22 日-25 日。
6. 石河孝洋、「機械学習で超伝導物質を探す」、第 18 回物質科学研究討論会、核融合研究所 (岐阜県土岐市)、2018 年 3 月 6 日-7 日 (招待講演)。
7. 石河孝洋、「進化論的アルゴリズムを活用した物質探索について最近の研究から」、第 31 期 CAMM フォーラム本例会、アイビーホール (東京表参道)、2018 年 3 月 2 日 (招待講演)。

誌上発表

13. 石河孝洋：“第 4 章 第 10 節 進化的アルゴリズムを活用したマテリアルズ・インフォマティクスと水素系超伝導体探索への応用”「マテリアルズ・インフォマティクスによる材料開発と活用集」(技術情報協会) pp.162-169 (2019).
14. A. Nakanishi, T. Ishikawa, K. Shimizu, "First-Principles Study on Superconductivity of P- and Cl-Doped H_3S ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 124711 (2018).