

# 平成 29 年度 未来研究ラボシステム 研究成果報告書

研究種目：個人研究

研究期間：平成 28 年 10 月～平成 29 年 9 月

研究課題名：計算科学とデータ科学の融合による高温超伝導水素化物探索のための基盤構築  
ラボ長

所属：極限科学センター

氏名：石河孝洋

## 研究成果

### 当初の研究目的

1911 年に水銀で超伝導が発見されて以来、室温超伝導物質の探索が盛んに行われている。2015 年に Drozdov らによって、硫化水素を 155 万気圧まで圧縮すると 203 ケルビンの超伝導になることが発見され、銅酸化物系で記録されたこれまでの最高値の 164 ケルビンを 20 年ぶりに更新した。硫黄単体の超伝導転移温度は 17 ケルビン程度であることから、化合物中に含まれる水素の効果によって高温超伝導が引き起こされていると考えられており、「金属水素化物は高温超伝導になる」という Ashcroft の予言を実験的に証明したことで大きな話題を呼んでいる。

他の水素化物でも高圧力下で同様の高温超伝導が得られると強く期待されているが、高圧縮水素化物の実験は技術的に困難な部分が多いため実験データが十分に得られておらず、計算科学的手法による水素化物の高圧安定相や超伝導相の予測、候補物質の探索が重要視されている。しかし、水素化物の組み合わせは膨大な数に上るため絨毯爆撃的に計算を行うアプローチは実際問題として不可能であり、なんらかの方法によって探索のための指針を決定する必要がある。そこで本研究では、進化論的アルゴリズムを活用し、計算科学とデータ科学を融合させることで有力な候補物質を選定する独自の方法を構築することを目的とする。遺伝的アルゴリズムと第一原理計算を用いて水素化物の結晶構造、電子状態、超伝導性など各種データを収集してデータベースに集約し、遺伝的プログラミングを用いた機械学習によって超伝導評価関数を作成して帰納的に高温超伝導の候補を予測する (Fig. 1)。このサイクルをまわすことによって可能性の高い物質を優先的に調べることができる。

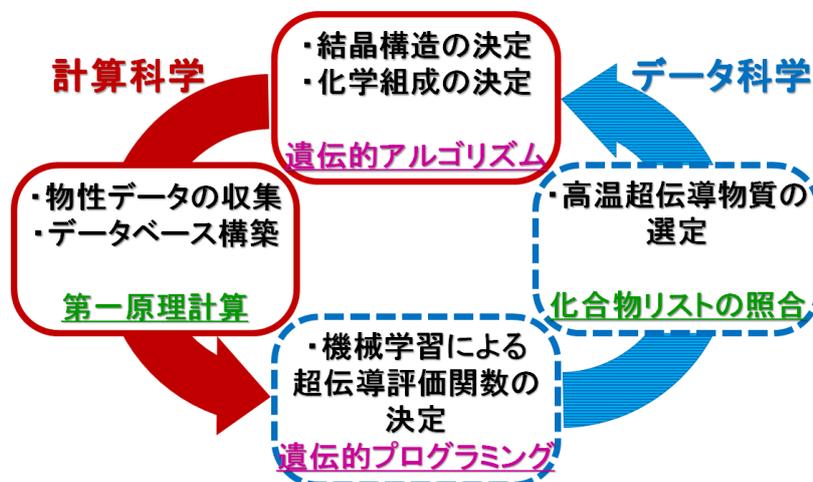


Fig. 1 本研究課題で構築する探索方法の概略図。

## 得られた結果

平成 28 年度は、Fig. 1 における「データ科学」部分の開発・改良を実施した。文献から 23 種類の 2 元系水素化物に関する物性データを収集してデータベースを更新した。これと同時平行で、計算科学的手法を用いて酸素-水素系 (M2 の首藤祐希氏に協力を依頼) とアルゴン-水素系における高压安定相、超伝導相を予測し、これらの結果もデータベースに追加した。アルゴン-水素系について、1500 万気圧付近まで圧縮するとアルゴン格子間に存在する水素分子が解離して超伝導性が急激に強まり、 $\text{ArH}_2$  や  $\text{ArH}_4$  で 70 ケルビンの超伝導になることが明らかになった。次に、機械学習に利用する遺伝的プログラミングコードの修正を行い、更新したデータベースを使ってターゲット物質の選定を実行した。圧力、空間群、原子量、水素含有量、電子間クーロン斥力パラメータ  $\mu^*$  の 5 変数と四則演算子を使用して、機械学習によって超伝導転移温度と相関の強い関数 (超伝導評価関数) を作成した。Fig. 2 で示すように、プログラムを使って網羅的に作成した 3 元系水素化物のデータリスト (空間群を三斜晶 (No. 1)、圧力を 100 万気圧、 $\mu^*$  を 0.13 に固定) を超伝導評価関数に照合させたところ、 $\text{H}_5\text{Li}_3\text{S}_2$ 、 $\text{H}_4\text{FP}$ 、 $\text{H}_4\text{NaAl}$  などの化合物が高温超伝導の候補として選出された。

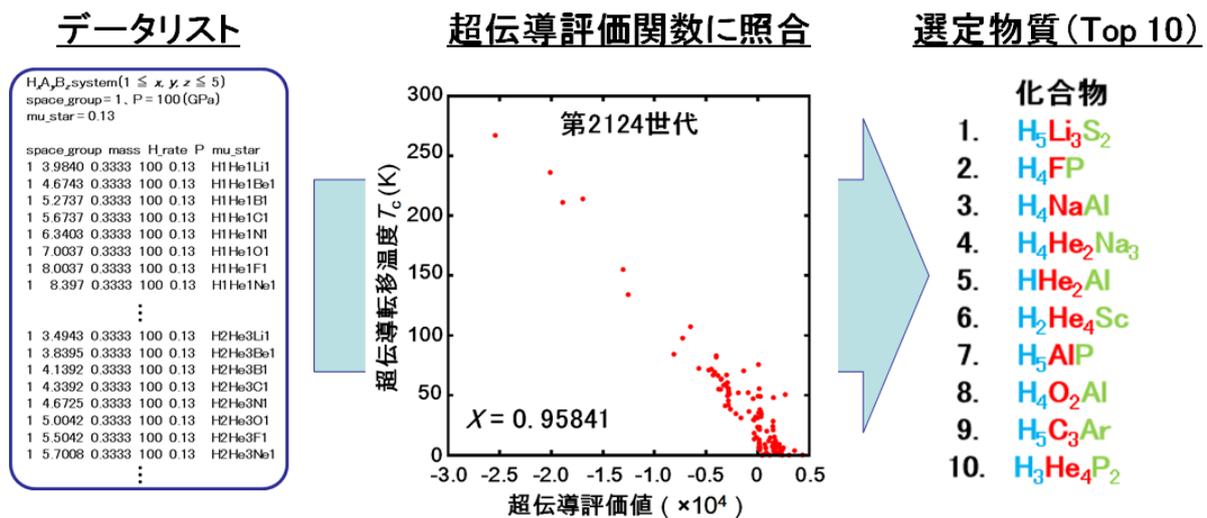


Fig. 2 データリストを超伝導評価関数に照合させて得られた候補物質

平成 29 年度は、機械学習によって選定されたターゲット物質の第一原理的検証を実施した。Fig. 2 で 1 位として選出された  $\text{H}_5\text{Li}_3\text{S}_2$  は結晶構造特定がまだ終了していないが、2 位の  $\text{H}_4\text{FP}$  については、超伝導転移温度の計算まで完了し、300 万気圧で出現する直方晶  $Cmc2_1$  相 (Fig. 3a) において 27 ケルビンの超伝導になることを予測した。このデータと M2 の首藤祐希氏が第一原理計算で予測した水素-ホウ素-炭素系における超伝導相のデータ (500 万気圧の  $\text{H}_4\text{BC}$  で 42 ケルビン、100 万気圧の  $\text{H}_4\text{BC}_2$  で 43 ケルビン) をデータベースに追加し、再度物質選定を行ったところ、 $\text{H}_5\text{C}_4\text{Mo}_2$  が候補として得られた。これについても同様に第一原理的検証を実施したところ、単斜晶  $Pm$  相 (Fig. 3b) をとる 20-50 万気圧の圧力領域において 15 ケルビンの超伝導になることが明らかになった。以上のように、新たな超伝導水素化物を見つけ出すことには成功したが、依然として硫化水素に匹敵するような高温超伝導の発見には至っていない。

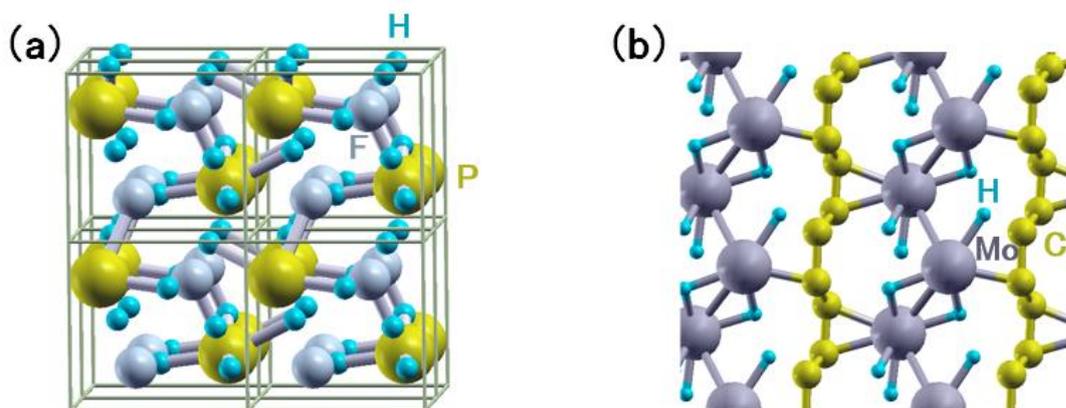


Fig. 3 遺伝的アルゴリズムを適用して予測した (a) H<sub>4</sub>FP と (b) H<sub>5</sub>C<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub> の結晶構造

機械学習で作成した超伝導評価関数の予測精度が高くない理由として、過学習によって汎化性能が低下したことが原因と考えられる。そこで Fig. 4 で示すように、全データの 90% を訓練データ (trn)、10% をテストデータ (tst) として交差検証を実行することで汎化性能が十分高い評価関数を作成するようにシステムを修正した。遺伝的プログラミング (GP) で作成した評価関数の各変数にデータベース内のデータを代入して得られた値と第一原理計算から得られた超伝導転移温度との間の相関係数の絶対値を  $X$  とすると、 $X' = X_{\text{trn}} + X_{\text{tst}} - |X_{\text{trn}} - X_{\text{tst}}|$  の平均値がもっとも大きくなる関数を超伝導評価関数として採用してターゲット物質の選定を行う。現在はこれに従って候補物質の再探索に取り組んでいる。論文については、平成 28 年度に予測したアルゴン-水素系の高圧安定相と超伝導相を J. Phys. Soc. Jpn. に発表した。また、本研究課題に関連する進化論的アルゴリズムを用いた超伝導物質の探索について日本高圧力学会誌「高圧力の科学と技術」にてレビューを行った。

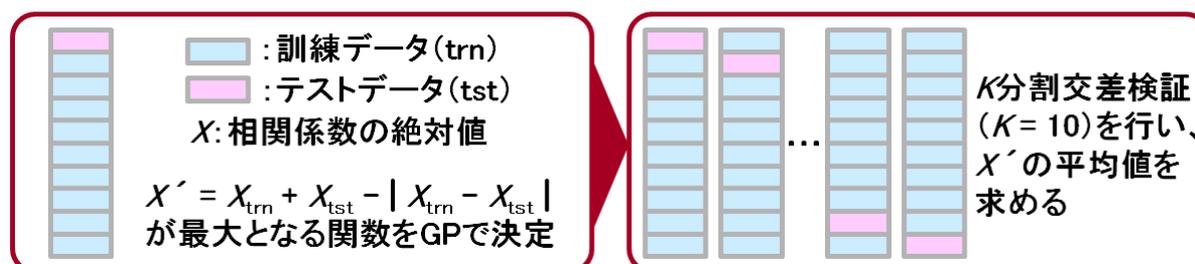


Fig. 4 K分割交差検証による評価関数の決定。物質選定の精度を高めることができる。

### まとめ・今後の展望

本研究課題を遂行して、計算科学とデータ科学を融合させた新たな方法の基盤を構築することができ、高温超伝導水素化物の探索を本格的に実施する段階まで到達できた。マテリアルズ・インフォマティクスに関連する研究会に参加し、データ科学の専門家と議論する機会に恵まれ、本研究課題の手応えや改善すべき点などが明確になった。評価関数を用いた高温超伝導物質の予測精度についてはまだ問題が残されているが、その改善に向けた今後の指針についても見通しが立った。また、本研究課題で構築した方法は「高圧力下における超伝導」以外にも様々な場面で応用可能であるため、将来は異分野の研究者との交流によって新領域の開拓にも取り組みたい。

## キーワード：

第一原理電子状態計算、遺伝的アルゴリズム、遺伝的プログラミング、水素化物、高温超伝導、  
マテリアルズ・インフォマティクス

## 研究経費（H29年度）の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
0円	0円	0円	0円	0円	0円

## 共同研究者等

(1) 共同研究者（氏名・所属）

該当なし

(2) 研究協力者（氏名・所属・学年（学生の場合））

首藤祐希・物質創成専攻未来物質領域・M2

## 発表論文等（平成30年3月31日現在）

[雑誌論文]

1. T. Ishikawa, A. Nakanishi, K. Shimizu, T. Oda, “Phase stability and superconductivity of compressed argon-hydrogen compounds from first-principles”, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 124711 (2017).
2. 石河孝洋, 「進化論的手法による超伝導水素化合物の探索」, 高圧力の科学と技術, 27 巻 3 号 213-221 (2017).

[学会発表]

1. 石河孝洋, 「機械学習で超伝導物質を探す」, NIFS 一般共同研究 研究会 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).
2. 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).
3. 石河孝洋, 「進化論的手法を活用した超伝導物質の探索」, 第2回大阪大学豊中地区研究交流会, 南部陽一郎ホール(豊中市), 2018年1月10日.
4. 石河孝洋, 中西章尊, 清水克哉, 「進化論的手法を活用したマテリアルズ・インフォマティクスと超伝導探索への応用」, 第58回高圧討論会, 3A03, 名古屋大学, 2017年11月8日-10日.
5. 首藤祐希, 石河孝洋, 中西章尊, 清水克哉, 小田竜樹, 「炭素-ホウ素-水素系における相安定性と超伝導性の第一原理的研究」, 第58回高圧討論会, 1P08, 名古屋大学, 2017年11月8日-10日.
6. T. Ishikawa, A. Nakanishi, K. Shimizu, and T. Oda, “Phase stability and superconductivity of argon-hydrogen compounds”, AIRAPT 26 Joint with ACHPR 8 & CHPC

19, Beijing (China), August 18th - 24th, 2017.

#### 外部資金獲得状況・申請状況

1. 山田科学振興財団 研究援助 (H29-H30)

「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」研究代表者 (採択)

#### 参考となるHP等

該当なし