

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 10 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05541

研究課題名(和文) 計算高圧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

研究課題名(英文) Search for superconducting hydrogen compounds by integration approach of computational and data sciences

研究代表者

石河 孝洋 (ISHIKAWA, Takahiro)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・磁性・スピントロニクス材料研究拠点・NIMS特別研究員

研究者番号：40423082

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：室温超伝導の候補として高圧力下における水素化合物が注目されている。しかし、その組み合わせは膨大となるためデータ科学的手法を利用して探索を効率化する必要がある。本研究では、計算高圧科学とデータ科学を融合させた独自の物質探索手法を開発し、それを新規超伝導水素化合物の探索に応用した。文献から水素化合物のデータを収集し、これを基に進化的手法で超伝導性予測器を作成して候補物質を選出したところ、第1-3、13-16族元素で構成される仮想3元系水素化合物で高温超伝導が期待できると予測した。第一原理計算による検証の結果、KSch12で122ケルビンの、GaAsH6で98ケルビンの超伝導が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

結晶構造探索プログラムの独自開発・改良を行いながら高圧物質科学に応用しているグループは世界的に見ても数が少なく、進化的手法を基礎とする計算高圧科学とデータ科学の融合はまだ誰も試みていない独自の研究方法となるため、本研究を達成できれば他のグループでは実施できない独創的で挑戦的な研究を行うことが可能となる。高圧極限環境下では物質の物理的・化学的性質が常圧のものから大きく変化し、物質の隠された姿が明らかになる。本研究によって得られる物質の結晶構造、電子状態、超伝導性などに関するデータや知見は、超伝導物質だけでなく、その他の機能性物質の探索・設計にも応用できる。

研究成果の概要(英文)：Compressed hydrogen compounds are attracting attention as candidates for room-temperature superconductivity. The number of combinations, however, is significantly large, and data scientific approaches are useful for the search. In the present study, I developed an original methodology for materials search, which is the integration approach of computational high-pressure science and data science, and applied it to the search for novel superconducting hydrogen compounds. I collected the data on hydrogen compounds from literature, developed the superconductivity predictor from the data using an evolutionary technique, and predicted potential candidates. I obtained the results that ternary hydrogen compounds consisting of the group 1-3 and 13-16 elements have a potential to show high-temperature superconductivity. I verified their superconductivities using first-principles calculations, and obtained 122 kelvin in KSch12 and 98 kelvin in GaAsH6.

研究分野：物性理論

キーワード：超伝導 高圧 水素化合物 進化的アルゴリズム 第一原理計算

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

超伝導とは物質固有の温度以下で電気抵抗がゼロになり、完全反磁性を示す現象である。通常は極低温で起こるのだが、この臨界温度を室温(約 300 ケルビン)まで上昇させることができればエネルギー問題の解決やデバイスへの応用に繋がると期待されている。金属固体水素はフォノン振動数が高く、電子-フォノン相互作用が強いため、室温超伝導の候補のひとつとして考えられているが(引用文献)、その金属化及び超伝導化には地球中心核よりも高い圧力(400 万気圧以上)が必要となるため実現には至っていない。そこで、水素が持つ優れた超伝導性を低圧力下で利用するためのアイデアとして、容易に金属化・超伝導化する物質を加圧や加熱によって水素化させることで超伝導性を促進し、高温超伝導の実現を目指す研究が 2004 年頃から行われた(引用文献)。その後、2015 年に、ドイツのマックス・プランク研究所高圧実験グループによって 155 万気圧まで加圧した硫化水素で 203 ケルビンの高温超伝導が発見された(引用文献)。この超伝導転移温度は銅酸化物系で記録されたこれまでの最高温度を 40 ケルビンほど更新し、室温に大きく近づいたことで大変注目された。この高温超伝導の機構は BCS 理論で説明できる従来型となっているため、実験と第一原理計算との相性も良く、同様の高温超伝導を示す物質を設計しやすいという利点がある。そのため、この発見以降、世界規模で新規高温超伝導水素化合物の探索が開始した。

### 2. 研究の目的

計算高圧科学的手法とデータ科学的手法を融合させた新しい方法によって高温超伝導性を示す新規水素化合物を発見することが本研究の目的となる。水素化合物の組み合わせは、たとえば原子番号 2 から 118 までの元素で構成される 3 元系水素化合物では 13572 通り存在し、結晶構造や化学組成の変化を考慮すると、この数は更に膨大となるため計算科学的手法だけを用いて全探索を行うアプローチは実際問題として不可能となる。これを解決するためには、データマイニングや機械学習といったデータ科学的手法を融合させて有力なターゲット物質を選定し、探索を効率化することが不可欠である。本研究では、これを実施するための基盤をまずは構築し、これを高温超伝導水素化合物の探索に応用させて、室温(約 300 ケルビン)超伝導を示す水素化合物を予測することが大きな目標となる。

### 3. 研究の方法

進化的手法に基づいて計算高圧科学的手法とデータ科学的手法を融合させた独自の物質探索手法を開発し、それを新規超伝導水素化合物の探索に応用する(図 1)。「計算高圧科学」の部分については、以前の研究で開発済みのため、まずは「データ科学」の部分を重点的に開発した。「データ科学」は、図 1 のように、( )データ収集、( )遺伝的プログラミング(GP)による超伝導性予測器の作成、( )超伝導水素化合物の候補予測、の 3 段階で構成される。具体的に説明すると、( )では、水素化合物の結晶構造、電子状態、超伝導性に関するデータを文献や自らの計算によって収集し、データベースに集約する。( )では、データを基に GP という進化的手法を用いて超伝導転移温度と強い相関を示す値(超伝導性評価値)を返す関数(超伝導性予測器)を自動作成する。( )では、準備しておいた仮想 3 元系水素化合物のデータセットを予測器に代入して得られる超伝導性評価値を基に高温超伝導が期待される水素化合物を選出する。これらの手順がスムーズに行えるように、データベースの整理、GP による予測器作成プログラムの開発・改良を実施した。続いて、選出された候補物質に対して、「計算高圧科学」の部分に相当する( )遺伝的アルゴリズム(GA)による結晶構造決定、( )第一原理計算による超伝導性の検証、を行うことでこの手法の精度や有効性を確認した。それ以降は「データ科学」「計算高圧科学」「データ科学」...と図 1 のサイクルを回す事によって問題点の改善、データベースの強化、予測器の改良を行いながら、新規高温超伝導水素化合物の発見を目指して探索を実施した。

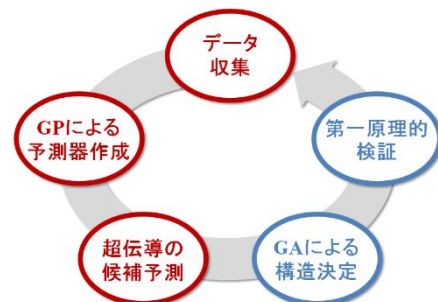


図1 計算高圧科学(青)とデータ科学(赤)の融合による高温超伝導水素化合物の探索。

### 4. 研究成果

[平成 29 年度]

文献から 23 種類の 2 元系水素化合物に関するデータを収集してデータベースを更新した。また、GA を用いた結晶構造予測手法及び第一原理電子状態計算手法を用いて酸素-水素系、アルゴン-水素系、硫黄-酸素-水素系における高圧安定相及び超伝導相の探索を行い、得られた結果をデータベースに追加した。特に、アルゴン水素化合物  $\text{ArH}_2$  及び  $\text{ArH}_4$  は、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、70 ケルビンの超伝導なることを予測した(引用文献)。これは希ガス水素化合物では最も高い超伝導転移温度となる。

次に、超伝導性予測器を作成する GP コードの修正を行い、更新したデータベースを使って高温超伝導の候補を選出した。圧力( $P$ )、空間群( $S$ )、1 原子あたりの質量( $M$ )、水素含有量( $h$ )

電子間クーロン斥力パラメータ ( $\mu^*$ ) の 5 変数と四則演算子及び定数を組み合わせて関数  $f$  を作成し、5 変数に対応するデータをデータベースから取り出して  $f$  に代入する。これを全データセットに対して実行し、関数から得られる超伝導性評価値  $t = f(P, S, M, h, \mu^*)$  と実際の超伝導転移温度の値  $T_c$  との相関係数の絶対値 ( $|r|$ ) を求め、これを各関数の適応度 ( $|r|$  が 1 に近いほど優性) とし、世代あたり 20 個の関数を使って GP を実行した。木構造で表現したふたつの関数の間で枝部分を入れ替える「交配」によって 8 関数、ひとつの関数内で枝部分を入れ替える「突然変異」によって 8 関数を作成し、ランダムに作成しなおした 2 関数とその世代で特に優秀な 2 関数をそれらに加えて次世代の個体群とし、5000 世代まで進化させた。このようにして作成した予測器に、プログラムを使って網羅的に作成した仮想 3 元系水素化合物のデータセット ( $S = 1, P = 100$  万気圧、 $\mu^* = 0.13$  に固定) を代入して超伝導性を予測したところ、 $H_4FP$ 、 $H_5C_4Mo_2$  などの仮想化合物が高温超伝導の候補として選出された。これらの物質について結晶構造を GA で決定し、第一原理計算によって超伝導性を検証したところ、 $H_4FP$  については直方晶  $Cmc2_1$  構造をとる 300 万気圧において 27 ケルビンの、また  $H_5C_4Mo_2$  については単斜晶  $Pm$  構造をとる 20-50 万気圧において 15 ケルビンの超伝導になるという結果が得られたものの、期待していた高温超伝導は得られなかった。

[平成 30 年度]

予測精度を更に高めるためにデータベースの強化と予測器作成方法の改良を行い、候補物質の再探索に取り組んだ。平成 30 年 8 月にランタン水素化合物で硫化水素を越える 260 ケルビンの超伝導が実験で発見され(文献)、第一原理計算によっても新たな 2 元系超伝導水素化合物が続々と報告されているため、これらのデータを収集してデータベースの更新を行った。その結果、データベースに含まれる 2 元系水素化合物が 62 種類、データセット数が 497 個と大幅に増大した(図 2)。高圧力下における 2 元系水素化合物で超伝導が第一原理計算で予測されている元素を図 2 の周期表で色付けしている。このデータを俯瞰すると、アルカリ土類金属やその周辺元素の水素化合物で 200 ケルビンを越える  $T_c$  が、また、硫黄を筆頭とする第 3 周期以降の 14、15、16 族元素の水素化合物で 100 ケルビンを越える  $T_c$  が確認できる。

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の作成に再度取り組んだ。前年度と同様に GP を使って 5000 世代まで関数を進化させるが、これに加えて 10 分割交差検証を実施し、得られる「 $|r|$  の平均値」を使って予測性能を評価するように改良した。これを 50 回実施し、最も成績の良かった関数を予測器として採用した。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 ( $H_3S$ 、 $MgH_6$ 、 $CaH_{12}$ 、 $YH_{10}$ 、 $LaH_{10}$ 、 $AcH_{10}$ ) を基に作成した仮想 3 元系水素化合物 ( $H_6PCl_3$ 、 $NaAlH_{12}$ 、 $KScH_{24}$ 、 $SrZrH_{20}$ 、 $BaCeH_{20}$ 、 $RaThH_{20}$ ) のデータセットを予測器に代入し、超伝導性を調べたところ 120-250 ケルビンの高温超伝導が期待できることがわかった。

[令和元年度]

高温超伝導が期待される 3 元系水素化合物の選出を引き続き行い、第一原理計算による超伝導性の検証に取り組んだ。令和元年 8 月に、中国の吉林大学理論グループが 250 万気圧まで圧縮した 3 元系水素化合物  $Li_2MgH_{16}$  において 2 元系を凌駕する 473 ケルビンの超伝導を予測し(文献)、3 元系水素化合物が大きく注目された。そこで、データベースに含まれる全 2 元系水素化合物を基に仮想 3 元系水素化合物のデータセットを作成し、それらを予測器に代入して超伝導性を調べたところ、第 1-3 族元素や第 13-16 族元素で構成される仮想 3 元系水素化合物で高温超伝導が期待できることが明らかになった。これらの候補物質について GA で結晶構造を特定し、第一原理計算で超伝導性を検証した結果、 $CaH_6$  を基に作成した  $KScH_{12}$  が 300 万気圧で単斜晶  $C2/m$  構造となり、122 ケルビンの高温超伝導を示すことが明らかになった。ジグザグに配置された K と Sc を籠状に結合した水素原子が取り囲んだ独特の結晶構造となっている(図 3 左)。また、 $GeH_3$  を基に作成した  $GaAsH_6$  は実験で検証可能な圧力領域となる 180 万気圧で立方晶  $Pm-3$  構造となり(図 3 右)、98 ケルビ

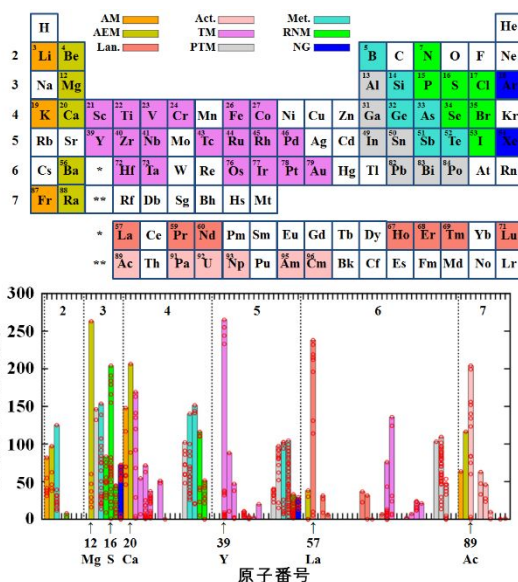


図2 データベースに含まれている第一原理計算で予測された2元系超伝導水素化合物。

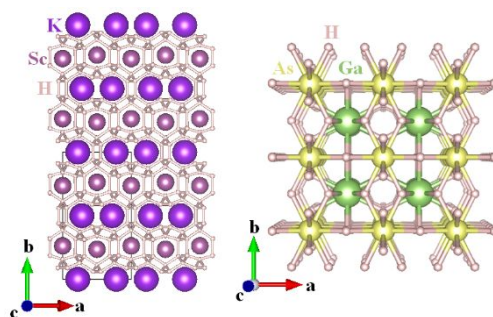


図3 本研究で予測した新規3元系超伝導水素化合物  $KScH_{12}$  (左) 及び  $GaAsH_6$  (右)。

ンの超伝導になることを予測した。これら以外の候補物質については引き続き検証を実施中である。

研究期間全体を通して、2元系水素化合物のデータベース構築、GPを用いた超伝導性予測器作成プログラムの開発、高温超伝導を示す新規3元系水素化合物の予測を達成し、これらの成果をまとめて論文として発表した(文献)。これらが示すとおり、研究開始当初の目的である「計算高圧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」は計画通り遂行することができたといえる。一方、更なる目標であった「300ケルビンを超える室温超伝導の発見」にはまだ至っていないが、この研究課題で構築した手法や得られたデータを有効に活用して、引き続き探索を行う計画である。

#### <引用文献>

- N.W. Ashcroft: Phys. Rev. Lett., **21**, 1748 (1968).
- N.W. Ashcroft: Phys. Rev. Lett., **92**, 187002 (2004).
- A. P. Drozdov *et al.*, Nature **525**, 73 (2015).
- T. Ishikawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 124711 (2017).
- A. P. Drozdov *et al.*, Nature (London) **569**, 528 (2019).
- M. Somayazulu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **122**, 027001 (2019).
- Y. Sun *et al.*, Phys. Rev. Lett. **123**, 097001 (2019).
- T. Ishikawa *et al.*, Phys. Rev. B **100**, 174506 (2019).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ishikawa Takahiro, Miyake Takashi, Shimizu Katsuya	4. 巻 100
2. 論文標題 Materials informatics based on evolutionary algorithms: Application to search for superconducting hydrogen compounds	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 174506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.174506">https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.174506</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 A. Nakanishi, T. Ishikawa, K. Shimizu	4. 巻 87
2. 論文標題 First-Principles Study on Superconductivity of P- and Cl-Doped H3S	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 124711-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.124711">https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.124711</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Ishikawa, A. Nakanishi, K. Shimizu, T. Oda	4. 巻 86
2. 論文標題 Phase stability and superconductivity of compressed argon-hydrogen compounds from first-principles	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 124711
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.86.124711	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 石河孝洋	4. 巻 27
2. 論文標題 進化論的手法による超伝導水素化合物の探索	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 高圧力の科学と技術	6. 最初と最後の頁 213 ~ 221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4131/jshpreview.27.213	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 T. Ishikawa
2. 発表標題 Search for superconducting hydrides from first principles
3. 学会等名 The 2nd International Conference on ROOM TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS (RTS2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石河孝洋
2. 発表標題 水素化物高温超伝導体の探索と放射光実験への期待
3. 学会等名 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~」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Ishikawa, T. Miyake
2. 発表標題 Discovering materials with machine learning based on evolutionary algorithm
3. 学会等名 TIA "Kakehashi", Survey on innovative analysis methods of materials by data assimilation of simulations and experimental measurements (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石河孝洋、中西章尊、清水克哉
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石河孝洋
2. 発表標題 機械学習で超伝導物質を探す
3. 学会等名 第18回物質科学研究討論会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石河孝洋
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第31期CAMMフォーラム本例会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Ishikawa, A. Nakanishi, K. Shimizu, T. Oda
2. 発表標題 Phase stability and superconductivity of argon-hydrogen compounds
3. 学会等名 AIRAPT 26 Joint with ACHPR 8 & CHPC 19（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石河孝洋、中西章尊、清水克哉
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第58回高圧討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石河孝洋
2. 発表標題 アルゴン-水素系の相安定性と超伝導性
3. 学会等名 東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会「第一原理ナノ構造設計手法の開発」
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石河孝洋、清水克哉
2. 発表標題 結晶構造予測法の開発と高圧下における物質への適用
3. 学会等名 第1回ポスト「京」萌芽的課題「基礎科学の挑戦」・「極限マテリアル」合同公開シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石河孝洋
2. 発表標題 水素化物超伝導への計算科学的アプローチ
3. 学会等名 第50回SPring-8先端利用技術ワークショップ「室温超伝導への道筋とSPring-8での水素化物研究」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Ishikawa, A. Nakanishi, K. Shimizu, T. Miyake
2. 発表標題 Search for Superconductivity in Compressed Hydrides by First-Principles Calculations and Evolutionary Algorithms
3. 学会等名 MATERIALS RESEARCH MEETING 2019 (MRM2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 T. Ishikawa
2. 発表標題 Search for superconducting ternary hydrides by materials informatics based on evolutionary algorithms
3. 学会等名 The 22nd Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 石河孝洋 (分担執筆)	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 463
3. 書名 「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」 “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” pp.162-169	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考