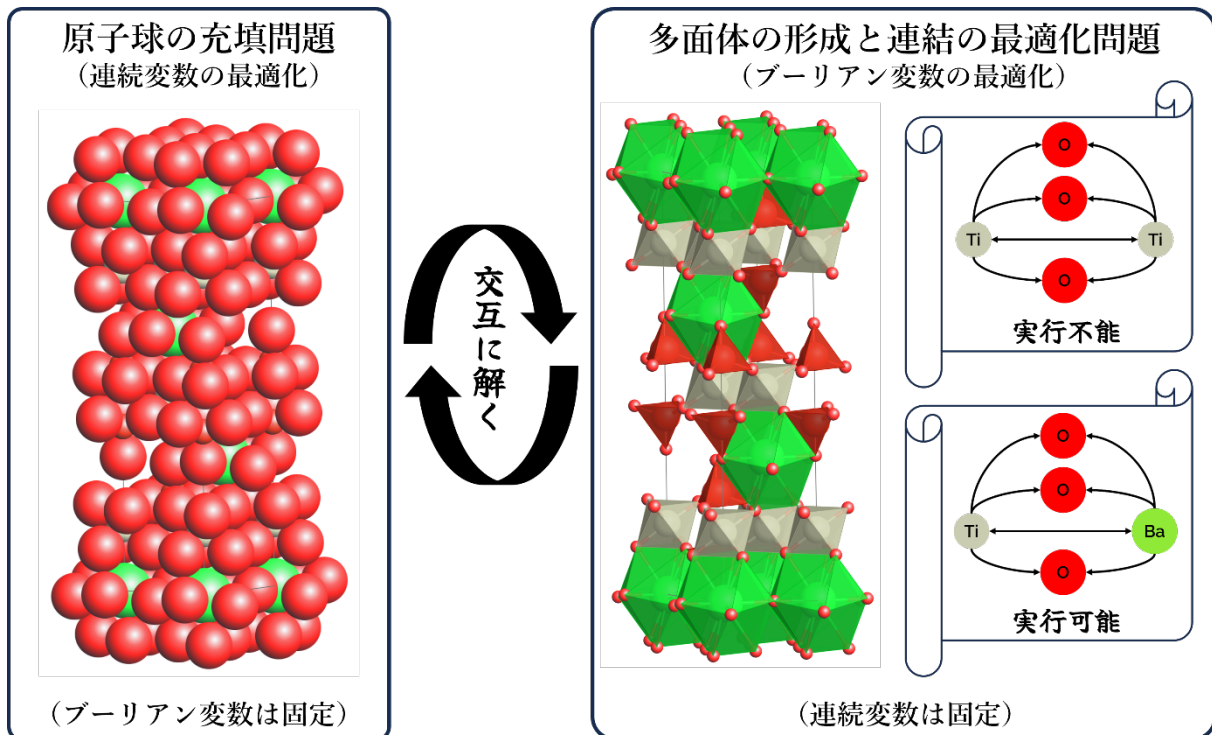


一般化離接計画問題による結晶構造予測理論の構築 ——全てのイオン結合性物質を網羅的に予測するための計算手法を確立——

発表のポイント

- ◆結晶構造を記述する無機結晶化学の経験則を一般化離接計画問題により定式化し、高速に結晶構造を設計する新たな理論・アルゴリズムを構築した。
- ◆「各原子の半径と配位数」だけから、ほとんど全ての不安定構造を排除し、安定性が期待できる結晶構造のみを非常に小さな計算コストで設計できることを示した。単純な結晶構造ならばノートパソコンを用いても数秒で設計できる。
- ◆イオン結合性物質を網羅的に予測する、新しい研究基盤となることが期待される。



結晶構造を設計するアルゴリズムの模式図。

概要

東京大学物性研究所の小正路峻太郎特任研究員は、結晶構造の成り立ちを定性的に説明する無機結晶化学の経験則を一般化離接計画問題（注 1）の枠組みで統一的に定式化するとともに、結晶構造を高速に設計するアルゴリズムを開発しました。これは 2024 年に提案した結晶構造探索手法「数理結晶化学（関連情報①）」を大幅に高度化し、結晶構造設計のための有効理論を完成させたものになります。

結晶構造の予測には、原子の位置や周期性に関する極めて膨大な自由度を考慮する必要があるだけでなく、安定性評価のために量子力学に基づく第一原理計算（注 2）が必要です。そのため、新物質開発に不可欠な基盤技術であるにも関わらず、安定な結晶構造の探索には非常に大きな計算コストを要するため、現在のスーパーコンピュータを用いても困難となっています。本研究では、「原子球の充填構造」および「配位多面体（注 3）の連結構造」という結晶構造の

表裏一体性を捉える無機結晶化学の経験則を等式・不等式条件や目的関数として定式化し、「各原子の半径と配位数（注 4）」という最小限の情報から、ほとんど全ての不安定構造を排除できることを示しました。さらに、複数の最適化手法の考え方を融合させたアルゴリズムを考案し、安定性が期待できる結晶構造だけを極めて低い計算コストで設計できることを示しました。単純な結晶構造ならば、ノートパソコンを用いても数秒で設計することができます。

本手法を用いることで、イオン結合性物質（注 5）だけでなくジントル相（注 6）の結晶構造も予測できることを示しました。そして、従来法では難しい四元系酸化物の結晶構造を小規模に網羅探索し、未知の結晶構造を予測できる可能性を示唆しました。本理論を実装したソフトウェア「MARICI（関連情報②）」は、MIT ライセンス（注 7）の下で配布されています。今後、第一原理計算と組み合わせることで、存在しうるほとんど全てのイオン結合性物質を網羅的に予測できるようになると期待されます。

本成果は、米国科学誌「Physical Review Research」に 2026 年 8 月 31 日（現地時間）に掲載されました。

発表内容

① 研究の背景

これまでに、化学者や鉱物学者の積年の努力により数多くの無機物質が発見されましたが、未知物質は未だ数多く眠っていると考えられます。しかし、約 90 種類の元素の中から比率を変えながら複数個選ぶ場合の数は、選ぶ元素数が増えるほど格段に増加するため、実験による新物質の網羅探索は事実上不可能になります。そのため、計算機を用いて新物質合成が期待できる化学組成を絞り込むことが、今後の新物質探索において不可欠になると予想され、効率的な結晶構造予測法の開発は材料科学の重要課題となっています。

原子が規則正しく周期的に配置された構造を結晶構造と言い、結晶構造予測とは、物質中の原子がどのように三次元的に配置されるかを計算によって決定する技術です。結晶構造の候補を調査するには、片っ端から可能な原子配置や周期性を試行する必要があるため、候補構造の安定性評価には量子力学に基づく電子状態計算が必要です。従って、結晶構造の予測は現代のスーパーコンピュータを用いても困難で、1988 年に Maddox 氏が指摘したように、長年の物理学における“スキャンダル”であり続けています。

一方、新物質合成に取り組む実験科学者の間では、結晶構造は「原子球の充填構造である」と同時に、「化学結合のネットワークにより構成される配位多面体の連結構造である」と説明され、これらの古典的で直感的な経験則が無機結晶化学として体系化されています。しかし、こうした経験則は定性的な知識として用いられることが多く、結晶構造を予測できる有効な理論には至っていませんでした。

② 研究の内容

「原子球の充填構造」および「配位多面体の連結構造」という表裏一体性は、それぞれ連続最適化問題（注 8）と離散最適化問題（注 9）として捉えることができます。本研究では、典型的な一般化離接計画問題の形式を用いるだけで、両者を自然に統合できることを示し、結晶構造を高速に設計する有効理論「数理結晶化学」を高度化させました（図 1）。ここで、一般化離接計画問題とは、連続変数と整数変数の両方を含む最適化問題である、混合整数非線形計画問題の一種です。本モデルでは、原子半径や配位数から導かれる多数の拘束条件によって不安定な構造の大部分を排除し、安定性が期待できる結晶構造のみを設計します。さらに、Logic Based Outer-Approximation 法（注 10）、分枝限定法（注 11）、切除平面法（注 12）、機械学習といっ

た最適化手法のアイデアを組み合わせることで、結晶構造予測に特化した極めて計算コストの小さいアルゴリズムを実現しました。

結晶構造を設計する一般化離接計画問題

$$\begin{array}{ll}
\underset{A, \mathbf{x}_i, Y_{ij}^{(G)}}{\text{minimize}} & |\det A| \\
\text{subject to} & \text{AtLeast} \left(c_i^{(G)}, Y_{ij}^{(G)}, \forall j \in \mathcal{I}, \forall T \in \mathbb{Z}^3 \right) \quad (\forall i \in \mathcal{I}, \forall G \in \mathcal{G}) \\
& \text{AtMost} \left(C_i^{(G)}, Y_{ij}^{(G)}, \forall j \in \mathcal{I}, \forall T \in \mathbb{Z}^3 \right) \quad (\forall i \in \mathcal{I}, \forall G \in \mathcal{G}) \\
& \bigvee_{G \in \mathcal{G}} Y_{ij}^{(G)} \quad (\forall i, j \in \mathcal{I}, \forall T \in \mathbb{Z}^3) \\
& \bigvee_{G \in \mathcal{G}} \left[d_{ij}^{(G)} \leq |\mathbf{x}_j + A\mathbf{T} - \mathbf{x}_i| \leq D_{ij}^{(G)} \right] \quad (\forall i, j \in \mathcal{I}, \forall T \in \mathbb{Z}^3) \\
& \neg \Lambda_{ij}^{(G)} \implies \neg Y_{ij}^{(G)} \quad (\forall i, j \in \mathcal{I}, \forall T \in \mathbb{Z}^3, \forall G \in \mathcal{G}) \\
& \Xi_{ij}^{(G)} \implies Y_{ij}^{(G)} \quad (\forall i, j \in \mathcal{I}, \forall T \in \mathbb{Z}^3, \forall G \in \mathcal{G}) \\
& d_{ij}^{(G)} \equiv r_i^{(G)} + r_j^{(G)}, \quad D_{ij}^{(G)} \equiv R_i^{(G)} + R_j^{(G)}, \quad 0 \leq A^{-1}\mathbf{x}_i \leq \mathbf{1} \\
& A \in \mathbb{R}^{3 \times 3}, \quad \mathbf{x}_i \in \mathbb{R}^3, \quad Y_{ij}^{(G)} \in \{ \text{True}, \text{False} \}
\end{array}$$

図 1：結晶構造を設計する一般化離接計画問題。一見すると複雑だが、連続最適化問題と離散最適化問題に分割して、高速に解くことができる。

一般に、最適化問題の数学的特徴を明らかにすることは、効率的なアルゴリズムの開発につながります。また、難し過ぎる最適化問題を、近似や緩和により小さな計算コストで解ける補助系に変換することは一般的に行われており、第一原理計算もその一例です。数理結晶化学では、結晶構造予測の「組み合わせ最適化（注 13）」の側面を「配位多面体の連結」として抽出し、原子の位置や周期性を整える「連続最適化」の側面を「原子球の充填構造」として抽出しています。結果として、計算コストが大きすぎる結晶構造予測の問題を、片っ端から候補構造を試作することが可能となる数理モデルを提供しています。

最適化問題を解くための汎用的手法であるメタヒューリスティクス（注 14）と第一原理計算を組み合わせる方法や、機械学習を援用する方法といった従来の結晶構造予測法は、様々な指導原理の下で構造探索の領域を効率的に大きく制限することで、実際の結晶構造に近い初期構造を生成していました。一方で、今回完成させた「数理結晶化学」は、ランダムに生成された乱雑な初期構造を、安定性が期待できそうな“結晶構造らしい”構造（最適解）へ効率的に大きく変形させます。結晶構造予測の組み合わせ最適化としての側面を抽出したブーリアン変数（注 15）の導入により、探索すべき候補構造を大幅に削減できるだけでなく、配位多面体の連結情報を利用して多くの構造を不適なものとして排除することで、結晶構造の設計速度を 10 倍以上向上できることも確認しました。

本手法は、イオン結合のみから構成されるイオン結合性結晶構造だけでなく、イオン結合と共有結合の両方から構成されるジントル相の結晶構造予測にも適用できることを数値的に示しました。さらに、スーパーコンピュータを用いた結晶構造探索を試行したところ、“現実に存在する結晶構造らしい”未知構造を数多くデザインできることも分かりました（図 2）。

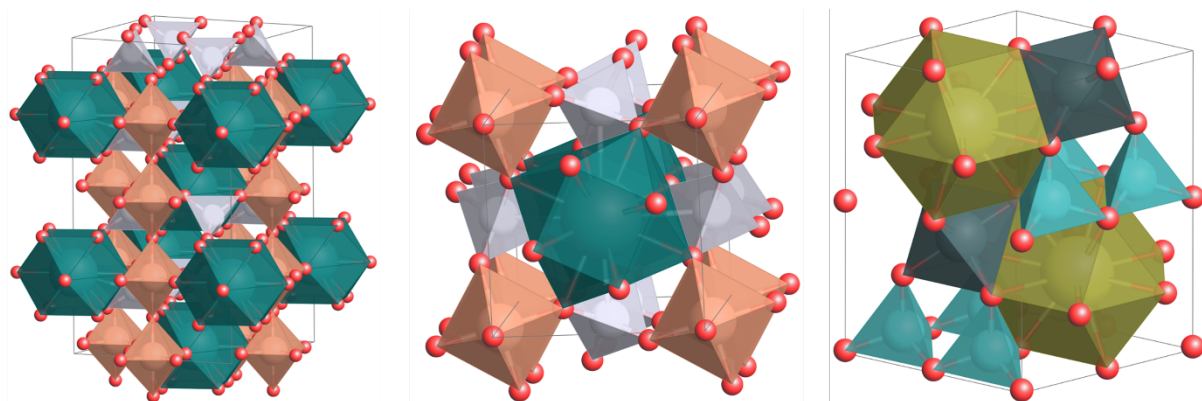


図 2：三種類の金属元素を含む酸化物結晶構造の設計例。実験的に既知の結晶構造とは未対応。

本手法を実装したソフトウェア MARICI (Mathematical Architecture for Realizing Inorganic Crystalline materials using mixed-Integer nonlinear programming、関連情報②)は、MIT ライセンスの下で公開されており、Windows 用にグラフィカルユーザーインターフェース付きの実行ファイルも提供されているため、誰でも簡単に結晶構造予測を始めることができます。単純な結晶構造ならばノートパソコンを用いても数秒で設計できるでしょう。

結晶構造予測の困難は、原子の位置座標と周期性に無数の自由度が存在すること、および電子状態計算の計算コストが大きいことに起因していました。しかし、数理結晶化学では、各原子の半径と配位数といった最小限のパラメータから、非常に小さな計算コストで安定性が期待できる結晶構造だけを設計できることを示しました。つまり、第一原理計算により安定性を評価する前処理として、網羅的に結晶構造プロトタイプを設計できます。それらの安定性を比較するには量子力学が必要ですが、“結晶構造らしい構造”を設計するだけなら、量子力学は一切必要ないことを明らかにしました。

③ 本成果の意義・今後の展望

本成果は、2024 年に提案した「数理結晶化学」をさらに発展させ、これまで経験則として用いられてきた無機結晶化学を一般化離接計画問題として統一的に扱う理論へと高度化するとともに、安定な結晶構造のみを高速に設計できる実用的な結晶構造設計手法として完成させたものです。従来は計算量の制約から困難であった大規模な結晶構造探索に対し、本研究は新たな数理的アプローチを提供するものであり、今後の物質探索に新しい研究基盤をもたらす成果と位置付けられます。

今後は、イオン結合性の結晶構造のほとんどを記述できる最小セットの計算条件の決定と、結晶構造がもつ対称性を利用した効率的な初期構造生成法を開発に取り組む予定です。これらの課題が解決されれば、様々な社会課題を解決に導く機能性材料の発見に向けた計算による大規模な新物質探索が、数年以内に開始できると期待されます。

○関連情報：

- ① プレスリリース 「結晶構造探索手法「数理結晶化学」を考案 ―数理計画問題に基づく無機化合物の低コスト結晶構造探索手法の開発―」(2024/11/07)

<https://www.issp.u-tokyo.ac.jp/maincontents/news2.html?pid=25062>

② 結晶構造予測のソフトウェアを配布するウェブサイト「MARICI」

<https://marici.mathematical-crystal-chemistry.solutions/>

発表者・研究者等情報

東京大学物性研究所

小正路 峻太郎 特任研究員

論文情報

雑誌名: Physical Review Research

題名: Crystal structure prediction by generalized disjunctive programming

著者名: Ryotaro Koshoji*

DOI: 10.1103/6vcp-5zwf

URL: <https://doi.org/10.1103/6vcp-5zwf>

研究助成

本研究は、科学研究費 基盤研究 (A)「アニオンの性質をもつ遷移金属に着目した高温超伝導体・量子磁性体の創製 (課題番号: 26H02231 研究代表者: 岡本佳比古)」、先端国際共同研究推進事業「先進的合成法を駆使した遷移金属化合物の創製と構造物性相関に基づく新規機能特性の探求 (課題番号: JPMJAP2314 研究代表者: 島川祐一)」、大倉和親記念財団、日本板硝子材料工学助成会、スーパーコンピュータ「富岳 (注 16)」(課題番号: hp250425、hp260027)、東京大学情報基盤センタースーパーコンピュータ、東京大学物性研究所共同利用スーパーコンピュータ、の支援により実施されました。

用語解説

(注 1) 一般化離接計画問題

英名は Generalized disjunctive programming (GDP) と言い、連続変数とブーリアン変数の両方から記述される等式条件や不等式条件を含んだ最適化問題の総称。ブーリアン変数をバイナリ変数に変換すると、バイナリ変数が連続変数への拘束条件を実施するかしないかを決定するためだけに使われている、特別な混合整数非線形計画問題 (MINLP) となる。

(注 2) 第一原理計算

量子力学の基礎方程式を近似的に解く方法。主に密度汎関数法が用いられ、多くの物理量を高精度に求められることが知られている。

(注 3) 配位多面体

ある原子と化学結合した隣接原子間を直線で結ぶことで構成できる多面体。

(注 4) 配位数

ある原子が形成している化学結合の数。

(注 5) イオン結合性物質

結晶構造中の化学結合が全てイオン結合に分類される物質の総称。

(注 6) ジントル相

アルカリ金属などの陽性な金属元素と、ケイ素などの陰性な典型元素から構成され、一つの物質中にイオン結合と共有結合が共存する物質の総称。共有結合は陰イオン間のみに形成される。

(注 7) MIT ライセンス

最も寛容なソフトウェアライセンスの一つ。作者は如何なる責任を取らないが、無償で無制限の使用や複製を許容する。

(注 8) 連続最適化問題

目的関数、等式条件、不等式条件の全てが実数などの連続変数で記述された最適化問題の総称。

(注 9) 離散最適化問題

目的関数、等式条件、不等式条件の全てが整数変数で記述された最適化問題の総称。

(注 10) Logic Based Outer-approximation 法

連続変数とブーリアン変数が全ての等式・不等式条件を満たす最適解が発見できるまで、複数の部分問題を交互に解く最適化法。連続変数を最適化するときはブーリアン変数を固定する。連続変数とブーリアン変数を同時に最適化するときは、目的関数及び等式・不等式条件を線形関数に近似する。

(注 11) 分枝限定法

ブーリアン変数の値 (TRUE or FALSE) に対して場合分けを実施しながら、不適格な複数のブーリアン変数の組を早期発見し排除することで、効率的に最適解を探索する手法。

(注 12) 切除平面法

不適な領域に到達できないように線形の条件式を順次加えていくことで最適解を探索する手法。

(注 13) 組み合わせ最適化

順序や選択といった“組み合わせ”を最適化する構造を有した離散最適化問題の総称。最短経路問題や巡回セールスマン問題はその一例である。

(注 14) メタヒューリスティクス

難しい最適化問題を解くための汎用アルゴリズムの総称。鳥や蟻の群知能や生物の進化などを模して、膨大な可能性の中から目的関数が最小化・最大化されそうな領域（動物であれば餌が豊富な地域）を効率良く探索するアルゴリズムは有名。

(注 15) ブーリアン変数

値が TRUE または FALSE のみを取る論理変数。1 または 0 を取るバイナリ変数と本質的に同等である。

(注 16) スーパーコンピュータ「富岳」

スーパーコンピュータ「京」の後継機として理化学研究所が設置し、2021 年 3 月から共用を開始した計算機。スーパーコンピュータの主要な世界ランキングの一つである Graph500 で 11 期（～2025 年 6 月）連続 1 位を獲得し、以降も世界トップレベルの性能を有している。

問合せ先

（研究内容については発表者にお問合せください）

東京大学物性研究所

特任研究員 小正路 峻太郎（こしょうじ りょうたろう）

Tel : 04-7136-3436 E-mail : cosaji@issp.u-tokyo.ac.jp

東京大学物性研究所 広報室

Tel : 04-7136-3207 E-mail : press@issp.u-tokyo.ac.jp