

大域的最適化を用いた先進結晶構造解析

特集記事用

富安 亮子

1. はじめに

大域的最適化手法である半正定値計画法 (SDP) は、緩和 (SDR) と呼ばれる手法により、2 次計画問題を中心とする非線形最適化を短時間で実施できる。さらに、間違っただモデルの確度 100% での棄却、状況によっては、大域的最適解の一意性の保証や、複数ある場合にその全てを求めることができる、といった性質が知られている。

結晶構造解析では、位相問題という様々な計測の問題に表れる問題のため、出力 (= 実験データ) が入力 (= 求めたい構造) の 2 次式となる状況で、出力から入力を求める逆問題を解く。フーリエ変換など調和解析に関係する問題だが、近年は圧縮センシングの適用も議論された¹⁾。

結晶学・数理計画法の背景に加え、著者と実験家の共同研究で得られた SDR の応用を紹介する²⁾。

2. 本稿で扱う問題

背景の説明に入る前に、一般の位相回復の問題を含む差ベクトル情報からの密度割り当て問題を説明する。節 4 で説明される位相回復問題と見た目が大きく異なるが、フーリエ変換すればほぼ同じ問題になることを節 5 で紹介する。

\mathbb{R}^d もしくは d 次元トーラス上 (図 1) の有限個の代表点を z_1, \dots, z_m とする。知りたいのは既知の各座標点 z_j に割り当てられた密度 $p_1, \dots, p_m \in \mathbb{C}$

の比である。各 p_j は、ある物体の座標 z_j における密度の大小に対応し、物体の形の詳細が分かる。

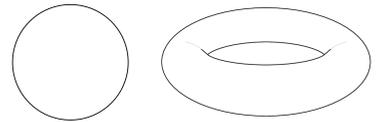


図 1 1 次元トーラス (= 円周, 左) と 2 次元トーラス (右)

考えている状況では、各差ベクトル $z_i - z_j$ ($i, j = 1, \dots, m$) に対し、 $p_i \bar{p}_j$ の値を測定できるが、解像度のため、差ベクトルの座標が近いと、それぞれの $p_i \bar{p}_j$ を足した値になる。

状況を正確に表すため、差ベクトル $z_i - z_j$ がほぼ同じかそうでないかで、ペア集合 $\{(i, j) : i, j = 1, \dots, m\}$ を部分集合 P_0, P_1, \dots, P_t に分割する。各ペアはただ 1 つの P_s に属し、二つのペア $(i_1, j_1), (i_2, j_2)$ が同じ P_s に属すならばそのときに限り、 $z_{i_1} - z_{j_1}, z_{i_2} - z_{j_2}$ は観測の解像度でほとんど一致するようグループ分けできたとする。このとき以下の I_s ($s = 0, \dots, t$) の比が計測されるので、比 $p_1 : \dots : p_m$ を推定せよ、という問題になる。

$$I_s = \sum_{(i,j) \in P_s} p_i \bar{p}_j. \quad (1)$$

ほとんどの P_s が一つの (i, j) しか含まない場合を考えると、この問題は簡単に解けそうだが、解像度の問題がなくても、そうとは限らないことは、

位相回復のような問題も含まれることから分かる。

興味深いことに、密度割り当て問題の中には、上記の自明なケースと、位相回復の非常に困難なケースの間に、SDRにより解の一意性の判定や複数解の取得が個別に実施できる場合が含まれる。

サイエンス分野で、結晶構造解析における原子種・占有率の解析、および、磁気構造解析と呼ばれる解析はこの中間層に属し、SDRの優れた機構が実際に役に立つことが確かめられた²⁾。ただし磁気構造解析は、 p_j が3次元ベクトルで、各 I_s は p_j の成分の2次式となる特別な場合である。

3. 結晶学分野における大域的最適化の需要

結晶学では、結晶構造を中心とする物質のマイクロ構造を扱う。求める構造は図2のようなものだが、各原子が見えるのは $\text{\AA}(=10^{-10}\text{m})$ の解像度なので、結晶構造解析においては、 1\AA 前後の波長を持つX線が用いられる。

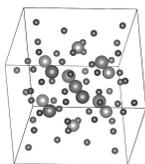


図2 結晶構造の例(球は原子、結晶構造は図の平行六面体を格子のマスとして3方向に無限に並べたものを考える。描画はVesta³⁾使用)

結晶学における大域的最適化の需要に著者が出会ったのは、結晶学を知って間もない2006年ごろのことで、関連する国際会議においてsimulated annealingや遺伝的アルゴリズム、モンテカルロ法の結果が紹介されていた。その理由をまず紹介する。

X線回折で得られる実験データは、強度と呼ばれるヒストグラムデータ $I^{obs}(K_1), \dots, I^{obs}(K_N)$ とその見積もり誤差 $\text{Err}[I^{obs}(K_i)]$ からなる。図2の結晶構造を表す密度関数を考え、 m 次元ベクトル \mathbf{p} の各成分を密度関数のパラメータとする。このとき強度の理論値 $I^{cal}(K_i; \mathbf{p})$ は、 K_i, \mathbf{p} の関数となる。

最小二乗法の考え方に基いて以下の値を最小化する最適解 \mathbf{p} を求めることは、結晶構造解析の

基本的な方針になる。

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{I^{obs}(K_i) - I^{cal}(K_i; \mathbf{p})}{\text{Err}[I^{obs}(K_i)]} \right)^2 \quad (2)$$

$I^{cal}(K_i; \mathbf{p})$ は \mathbf{p} の線形式で表せないため、非線形最小二乗法を実施する。

求めた構造の信頼性が高いと認められる基準に、R因子が0.05–0.1以下、というものがあり^{4,5)}、そのため解析用ソフトウェアを用いて I^{obs} の I^{cal} のグラフをきっちり合わせることが求められる。それでも構造が間違っ報告されることがあることに加え、解析の自動化の観点から、結晶学には大域的最適化の需要が存在する。

しかし正解にかなり近い初期パラメータが得られている場合を除き、局所最適化である非線形最小二乗法で結晶構造を決めるのは難しい。主な原因として局所最小値の問題が知られているが、最小化する目的関数が \mathbf{p} の凸関数なら自然に回避される(図3)。ここで f が凸関数とは、 $(\mathbf{p}_1, f(\mathbf{p}_1))$ 、 $(\mathbf{p}_2, f(\mathbf{p}_2))$ を結ぶ線分が f のグラフ $(x, f(x))$ の下を通らないことである。

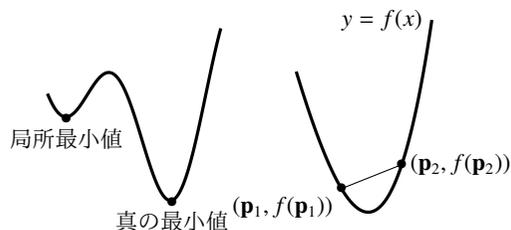


図3 非凸関数の局所最小値(左図)と凸関数(右図)

結晶構造モデルとしては、独立原子モデルと呼ばれるものがよく用いられる;結晶構造は3方向に周期的なので、ある1次元独立な $b_1, b_2, b_3 \in \mathbb{R}^3$ が存在して、 $+b$ だけ平行移動しても元の構造に一致する $b \in \mathbb{R}^3$ 全体は、 $m_1b_1 + m_2b_2 + m_3b_3$ (m_i :整数)と書ける点集合、すなわち3次元格子となる。結晶構造の原子座標は、この格子 L の平行移動 $z_j + L$ ($j = 1, \dots, m$)の合併 $\bigcup_{j=1}^m (z_j + L)$ の各点になる。

結晶構造自体は以下のモデル式で表せる。

$$f(x) = \sum_{j=1}^m p_j \sum_{l \in L} f_j(x - z_j - l), \quad (3)$$

ただし、 $p_j \in \mathbb{C}$ は座標 $z_j + L$ に存在する原子の種類に固有な値で、 f_j は、正規分布 $e^{-x^2/2\sigma_j^2} / \sqrt{2\pi\sigma_j^2}$ 、もしくは x が原点から離れるにしたがって単調減少する他の確率分布（積分面積が1）になる。異なる原子座標の間には距離があり、ピークオーバーラップの影響はそれほどではない。

通常の結晶構造解析では p_j, z_j ともに未知変数だが、節2の冒頭に述べたように、以下では p_j が未知、 z_j が既知の場合を一般的に取り扱う。

4. 位相問題と結晶構造解析

位相問題が生じることも結晶構造解析の特徴の一つだが、この問題は X 線回折顕微鏡などのイメージング研究、宇宙望遠鏡の解析でも生じる。

物体（の密度など）を表す関数を f とし、単色波を当てて生じる回折波を遠方から観測する。これは Fraunhofer 回折と呼ばれ、回折波は、以下のフーリエ変換 $\mathcal{F}f$ の、ある定数倍に等しい。

$$\mathcal{F}f(k) = \int_{\mathbb{R}^d} f(x) e^{2\pi i x \cdot k} dx. \quad (4)$$

ここで、 $x \cdot k$ は、 \mathbb{R}^d 上のユークリッド内積で、通常は $d = 2, 3$ である。 $\mathcal{F}f$ が観測できれば、逆フーリエ変換 $\int_{\mathbb{R}^d} \mathcal{F}f(k) e^{-2\pi i x \cdot k} dk$ により、 f を復元できる。しかし $\mathcal{F}f$ の位相（= 複素数の偏角）を観測することは難しく、絶対値のみが観測できる状況で、位相回復の必要が発生する。

様々な計測の状況を含むよう、問題を定式化すると以下ようになる。 \mathbb{R}^d 上の関数空間 C_1, C_2 の間の線形写像 $T: C_1 \rightarrow C_2$ を考える。入力 $f \in C_1$ に対し、出力として $Tf \in C_2$ の絶対値を取った関数 $|Tf|$ が観測される。 $|Tf|$ から f を決められるか？

$C_1 = C_2 = L^2(\mathbb{R}^d)$ で、 $T = \mathcal{F}$ の場合、式(4)の形から、 f を以下のように変換しても、 $|Tf|$ は変わらない（証明は読者に任せる）。

1. $f \mapsto \zeta f$ (ζ は絶対値1の定数),

2. $f(x) \mapsto \overline{f(-x)}$,

3. $f(x) \mapsto f(x + x_0)$ (x_0 だけ平行移動).

特に1と3から生じる複数解は、構造情報として区別する必要がない。そこで1-3の変換で写り合う解は1つの同じ解と数え、さらに観測誤差はないと仮定しても、1次元 ($d = 1$) の位相回復では、解の一意性に深刻な問題が生じることが分かっている^{6,7)}。しかし2次元以上では、複数解はずっと生じにくいと考えられる^{8,9)}。

観測データの解析においては、 C_1, C_2 は無限次元の関数空間より、有限次元の線形空間と考えた方が、実際の状況に近い。例えば、関数 $f \in C_1, g \in C_2$ を \mathbb{R}^d の座標点集合 $\{x_1, \dots, x_M\}, \{k_1, \dots, k_N\}$ における値で表すと、 $(f(x_1), \dots, f(x_M)), (g(k_1), \dots, g(k_N))$ となるので、 C_1, C_2 はそれぞれ $\mathbb{C}^M, \mathbb{C}^N$ と同一視できる。観測値の $(|Tf(k_1)|^2, \dots, |Tf(k_N)|^2)$ から、 $(f(x_1), \dots, f(x_M))$ の各成分を何らかの方法で推定することが位相回復にあたる。

イメージングの分野で代表的な位相回復手法は、Gerchberg-Saxton アルゴリズム¹⁰⁾、HIO¹¹⁾ といったフーリエ反復法で、非晶質の構造解析のため提案されたコヒーレント回折イメージング^{12,13)} の基盤技術にもなっている。

初期パラメータを用いない結晶構造解析は未知構造解析と呼ばれる。反復フーリエ法も近年の手法として存在するが¹⁴⁾、直接法^{15,16)} が代表的である。

これらの既存手法においては収束性や解の一意性の証明といった理論上の問題が残る一方、解像度の向上、高分子の解析といった新しい課題に向けた改善も求められている。

5. 最適化問題の導出

本節では結晶構造解析における原子種・占有率の解析が、節2の密度割り当て問題と同じ問題であることを示し、さらに2次制約つき2次計画問題 (QCQP) と呼ばれる以下の最適化問題に帰着できることを説明する。

$$\begin{cases} \text{最小化: } f(x) \\ \text{制約条件: } g_i(x) \geq 0. \quad (i = 1, \dots, N) \end{cases}$$

ここで、目的関数 f 、制約条件 g_i は最適化する変数 $x \in \mathbb{R}^m$ の 2 次以下の多項式とする。磁気構造解析も位相回復も、各座標の密度が未知という状況で、数学上の定式がほぼ同いため、同様に 2 次計画問題に帰着できる。

結晶構造は式 (3) で表現するが、 $z_1, \dots, z_m \in \mathbb{R}^3/L$ は原子座標の候補でもよい。なぜなら、求めた密度 p_j がほぼ 0 に等しければ、座標 $z_j + L$ には原子が存在しない、もしくは X 線をほとんど散乱せず解析の対象から除外される種類の原子しかないことが分かるからである。

観測値として、強度データ $I^{obs}(K_1), \dots, I^{obs}(K_N)$ とその見積り誤差 $\text{Err}[I^{obs}(K_s)]$ が与えられたとする。各 $I^{obs}(K_s)$ の理論式 $I^{cal}(K_s)$ は、式 (3) をフーリエ級数展開したときの各係数 $\int_{\mathbb{R}^3/L} f(x)e^{2\pi i x \cdot K_s} dx$ の絶対値の 2 乗に、未知定数 $c > 0$ をかけたものに等しい:

$$I^{cal}(K) = c \left| \sum_{j=1}^m p_j \int_{\mathbb{R}^3} f_j(x - z_j) e^{2\pi i x \cdot K} dx \right|^2.$$

$\sqrt{c} p_j$ を p_j と置きなおせば結局、

$$I^{cal}(K) = \left| \sum_{j=1}^m p_j \int_{\mathbb{R}^3} f_j(x - z_j) e^{2\pi i x \cdot K} dx \right|^2. \quad (5)$$

I^{obs} から求められるのは新しくおいた方の p_j の値なので、一般に強度からは p_1, \dots, p_m の比しか求められない。しかし、求めた比に加えて、化学式を用いれば、各 p_j の値は得ることができる。

以下ではまず、 f_j をデルタ関数とみなせる状況で最適化問題を定式化する (節 5.1)。デルタ関数の場合も含む、より一般の場合、分布関数 f_j は既知だが、ピークの広がりを表す σ は未知である。このケースを節 5.2 で取り扱う。

5.1 設定その 1 (f_j はデルタ関数とみなせる場合)

各 f_j がデルタ関数とみなせないのは、熱振動の影響などで原子の存在する領域が広がっている場合で、試料の温度を下げる、規格化構造因子¹⁷⁾ を

用いるなどで回避し、デルタ関数の仮定を用いることは実際によく行われる。

式 (5) の f_j をデルタ関数で置き換えれば、 $I^{cal}(K) = \left| \sum_{j=1}^m p_j e^{2\pi i z_j \cdot K} \right|^2$ である。そこで、 $I^{cal} \approx I^{obs}$ となる $p_j \in \mathbb{C}$ を求めるには以下の 2 次計画問題をとけばよい:

$$\begin{cases} \text{最小化: } \sum_{s=1}^N \left| \frac{I^{obs}(K_s) - I^{cal}(K_s)}{\text{Err}[I^{obs}(K_s)]} \right|^2 \\ \text{制約条件: } I^{cal}(K_s) = \left| \sum_{j=1}^m p_j e^{2\pi i z_j \cdot K_s} \right|^2 \end{cases} \quad (6)$$

式 (2) のような最小二乗法ではなく、絶対値の和を最小化する効用は色々知られているが、ここでは、SDR を実施した後の最適化問題の変数や制約条件の数を抑えることが主な理由になる。

5.2 設定その 2 (f_j の広がりを考慮する場合)

式 (5) の $I^{cal}(K)$ の以下のフーリエ級数を考える:

$$F^{cal}(x) = \sum_{K \in L^*} I^{cal}(K) e^{-2\pi i x \cdot K}.$$

ただし、 $L^* = \{k \in \mathbb{R}^3 : l \cdot k \in \mathbb{Z} \text{ for any } l \in L\}$ (L の逆格子) である。一般に $F^{cal}(x)$ は、以下で定義される f の自己相関関数に等しい。

$$\begin{aligned} & \int_{\mathbb{R}^3/L} f(z) \overline{f(z-x)} dz \\ &= \sum_{j_1=1}^m \sum_{j_2=1}^m p_{j_1} \overline{p_{j_2}} (f_{j_1} * f_{j_2})(x - z_{j_1} + z_{j_2}). \end{aligned}$$

ただし、 $f_{j_1} * f_{j_2}$ は実数値関数 f_{j_1} と f_{j_2} の自己相関関数 $f_{j_1} * f_{j_2}(x) = \int_{\mathbb{R}^3/L} f_{j_1}(z) f_{j_2}(z-x) dz$ である。

f_{j_1}, f_{j_2} が原点で最大となるピーク形状の確率分布であることに注意すれば、 $f_{j_1} * f_{j_2}(x)$ も式の形から、同様の確率分布になる。このことから $F^{cal}(x)$ は、差ベクトル $z_{j_1} - z_{j_2}$ の各座標に積分面積が $p_{j_1} \overline{p_{j_2}}$ となるピークの極大点が存在する多峰ピーク関数になる。

F^{cal} は、観測値 I^{obs} を I^{cal} の代わりに使っても近い関数を得ることができる。

$$F^{obs}(x) = \sum_{s=1}^N I^{obs}(K_s) e^{-2\pi i x \cdot K_s}.$$

F^{obs} に表れるピークは、節 2 で座標ごとにグルー

ブ分けした差ベクトルの集合 P_1, \dots, P_t のどれか 1 つに対応し, P_s の座標に観測されるピークの積分面積 I_s^{obs} が, 式 (1) の I_s の観測値を与えるので, p_j を強度データから求める問題が, 節 (2) の密度割り当て問題と同じ状況だと, これで分かる.

特に, $p_j \in \mathbb{C}$ を変数とする以下の 2 次計画問題に帰着される:

$$\begin{cases} \text{最小化: } \sum_{s=1}^t \left| \frac{I_s^{obs} - I_s^{cal}}{\text{Err}[I_s^{obs}]} \right| \\ \text{制約条件: } I_s^{cal} = \sum_{(i,j) \in P_s} p_i \bar{p}_j. \end{cases} \quad (7)$$

6. 半正定値計画緩和 (SDR) の適用

問題 (6), (7) はほぼ同じ形なので, 以下のよう
に 1 つにまとめておく.

$$\begin{cases} \text{最小化: } \sum_{k=1}^t \left| \frac{I_k^{obs} - I_k^{cal}}{\text{Err}[I_k^{obs}]} \right| \\ \text{制約条件: } I_k^{cal} = \mathbf{p}^T S_k \mathbf{p}. \end{cases} \quad (8)$$

ただし, $\mathbf{p} \in \mathbb{C}^m$ の各成分は実部と虚部に分け, $\mathbf{p} \in \mathbb{R}^{2m}$ となるように取り直しておく. また \mathbf{p} を変数とする 2 次多項式を表すのに, 対称行列 S_k を用いている.

問題 (8) が 2 次計画問題になることは一見分かりにくいだが, 新たな変数 s_k, ϵ_k を, $s_k = (I_k^{obs} - I_k^{cal})/\text{Err}[I_k^{obs}]$, $-\epsilon_k \leq s_k \leq \epsilon_k$ を満たすとして加えた以下の問題は, 問題 (8) と同値で, しかも線形式・2 次式しか含まないことから分かる.

$$\begin{cases} \text{最小化: } \sum_{k=1}^t \epsilon_k \\ \text{制約条件: } s_k = (I_k^{obs} - I_k^{cal})/\text{Err}[I_k^{obs}], \\ I_k^{cal} = \mathbf{p}^T S_k \mathbf{p}, -\epsilon_k \leq s_k \leq \epsilon_k. \end{cases} \quad (9)$$

半正定値計画問題は, 典型的には以下の式 (10), (11) のいずれかの形の最適化問題である. 最適化変数 X, Y が動く範囲 (許容領域) は半正定値対称行列からなる凸錐とアフィン線形空間の交わりで, 目的関数も線形なので, 凸計画問題の一種である.

$$\begin{cases} \text{最小化: } C \bullet X \\ \text{制約条件: } A_k \bullet X = b_k \quad (k = 1, \dots, N), \\ X \geq 0. \end{cases} \quad (10)$$

$$\begin{cases} \text{最大化: } \sum_{k=1}^N b_k y_k \\ \text{制約条件: } Y + \sum_{k=1}^N y_k A_k = C, \\ Y \geq 0. \end{cases} \quad (11)$$

ただし, A_k, C, X, Y は同じサイズの対称行列で, $b_k \in \mathbb{R}$ である. $X \geq 0$ は, X が半正定値行列という意味で, $X \bullet Y = \text{Trace}(XY) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n X_{ij} Y_{ij}$ である. 式 (10), (11) は A_k, C, b_k が共通なら, SDP の主問題・双対問題と呼ばれるものになる.

半正定値計画緩和 (SDR) とは最適化問題の制約条件を緩めて, 式 (10), (11) の問題に帰着することである. 目的関数・制約条件がともに変数 $x = (x_1, \dots, x_n)$ の多項式となる多項式最適化 (POP) も含め, 一般的な方法で実施できるが, QCQP の場合, 緩和後の問題の変数と制約条件の数を最も小さくするには, 以下のようにすればよい; $X = \mathbf{p}\mathbf{p}^T$ とおくと, 今, \mathbf{p} は m 次の列ベクトルなので, X は階数 1 の m 次対称行列で, $\mathbf{p}^T S_k \mathbf{p} = S_k \bullet X$ である. 逆に X が階数 1 ならば, ある $\mathbf{p} \in \mathbb{R}^m$ に対し, $X = \mathbf{p}\mathbf{p}^T$ と書けるので, 以下の問題は問題 (9) と同値である.

$$\begin{cases} \text{最小化: } \sum_{k=1}^t \epsilon_k \\ \text{制約条件: } s_k = (I_k^{obs} - I_k^{cal})/\text{Err}[I_k^{obs}], \\ I_k^{cal} = S_k \bullet X, X \text{ は階数 } 1, \\ -\epsilon_k \leq s_k \leq \epsilon_k. \end{cases} \quad (12)$$

次に, 制約条件 “ X は階数 1” を “ $X \geq 0$ ” に置き換えて, 緩和する. あとは機械的な手順で問題 (10) の形に書き直せる. 緩和後の最適化変数は, 対称行列 $X = (X_{ij})$ の各成分 X_{ij} ($1 \leq i \leq j \leq m$) となり, 元の m 個から $m(m+1)/2$ 個に増える.

弱双対定理より, 主問題 (10) と双対問題 (11) の最適値は, 最適解 $X^{opt}, Y^{opt}, y^{opt}$ において常に $\sum_{k=1}^N b_k y_k^{opt} \leq C \bullet X^{opt}$ となる. これらの最適値の

差は双対ギャップと呼ばれる。

考えている問題では、以下の強双対定理の仮定が成立するため、理論上の双対ギャップは0となり、出力される双対ギャップが0に近いかどうかで、大域的収束の確認ができる。

定理 1 (強双対定理) 主問題 (10) の目的関数が下に有界で、内点許容解を持つ (すなわち全ての等式制約条件を満たす正定値な X が存在する) ならば、最適解 $X^{opt}, Y^{opt}, y^{opt}$ が存在して、 $\sum_{k=1}^N b_k y_k^{opt} = C \bullet X^{opt}$ となる。双対問題 (11) において同様の仮定が成立する場合も、同じ等式が成り立つ。

一般に緩和を行えば、変数 X が動ける範囲は広がり、最適値は減少する (目的関数を最小化する場合) ため、緩和問題の最適値が大きいと、元の最適値は必ずそれ以上の値になる。「確度 100% でモデル棄却ができる」とは、問題 (8) のような目的関数を取った場合に成立する話である。

最適解も緩和後には変わる可能性はあるが、少なくとも最適解 X^{opt} の階数が 1 なら、 $X^{opt} = \mathbf{p}^{opt}(\mathbf{p}^{opt})^T$ と分解して得られる $\pm \mathbf{p}^{opt}$ は、元の問題の大域的最適解になる。元の問題が他にも大域的最適解を持つなら、内点法の機構より、 X の階数 > 1 となることから、解の一意性が証明される。

また階数 > 1 でも、代数的に、 $X^{opt} = \sum_i X_i^{opt}$ と分解して、 X_i^{opt} がそれぞれ階数 1 の緩和問題の大域的最適解にできることがある。このとき、 $X_i^{opt} = \mathbf{p}_i^{opt}(\mathbf{p}_i^{opt})^T$ と分解して得られる $\pm \mathbf{p}_i^{opt}$ は、元の問題の大域的最適解を全て与えると考えられる。

節 (7) で紹介するが、これまで実施した密度割り当ての具体例では、9割以上が X^{opt} が階数 1 か、もしくは階数 1 の大域的最適解 X_i^{opt} に分解されるケースであった。

この高い成功率の理由は、まず目的関数が ≥ 0 と下から抑えられていること、さらに結晶構造解析の状況では、解の存在証明は必要なく、目的関数を 0-1 程度に小さくする解は必ず存在する、ということがあるのでは、と考えている。

7. 応用例

以下に登場する結晶学の解析は、原子種・占有率、磁気構造は未知だが、原子座標の候補 z_1, \dots, z_m はある程度判明している状況で実施されるものになる。使用した SDP ソルバーは SDPA¹⁸⁾ である。

7.1 原子種・占有率の大域的最適化と解の一意性

この解析で原子座標 z_j に割り当てられる密度 p_j の値は、以下の c_j, o_j の積である。化学式から各原子種の c_j は既知となるため、求めた $p_j = c_j o_j$ の値から、 c_j, o_j を導出できる。

- z_j に存在する原子種に固有の値 c_j (原子散乱因子から求まる)、
- 占有率 $0 \leq o_j \leq 1$ (z_i に実際に原子が存在する単位胞の割合)。

無機結晶構造データベースのうち、原子座標の数が $3 \leq m \leq 49$ であった結晶構造 3572 個について、 I_S の値をシミュレーションし、2次計画問題 (7) に SDR を適用し、 p_j の割り当てを実施した。差ベクトルを同一/異なると判定する際の解像度は 0.01\AA と小さく設定したので、複数解が見つかった場合も、観測精度が理由というわけではない。

最適値および双対ギャップはどのケースでも 0 に近い値に収束し、SDP で得られた最適解 X の階数が 1, 2-4, 5 以上となった結晶構造はそれぞれ 3019, 377, 176 個であった。したがって、 $3019/3572 \approx 84.5\%$ の結晶構造で、密度 p_j は一意に決まった。それ以外のケースでは密度を割り当てる方法が複数あったことになる。ただし解の対称性が理由のものも含まれている。

顕著にみられる傾向として、複数解が (たくさん) 見つかる結晶構造の多くは、差ベクトル集合が \mathbb{R}^3/L のある部分群を含むことが分かった。

7.2 磁気構造解析の大域的最適化

磁気構造解析で最適化する p_j は 3 次ベクトル (磁気モーメント) で、 $I^{cal}(K)$ も以下の式になる:

$$I^{cal}(K) = \left| \sum_{j=1}^m \left(p_j - \frac{p_j \cdot K}{K \cdot K} K \right) \int_{\mathbb{R}^3} f_j(x - z_j) e^{2\pi i x \cdot K} dx \right|^2$$

ただし $|\cdot|^2$ の中身は複素数成分の 3 次ベクトルな

ので、各成分の絶対値の2乗和が $I^{cal}(K)$ になる。

磁気構造解析では座標数 m の3倍の最適化変数があるが、利用できる I^{obs} の数は少ないため（以下の例では $m = 8$ で I^{obs} は8個）、既約表現解析が用いられる。すなわち結晶構造の対称性にランダウ理論を適用し、磁気構造の対称性を複数個に絞る。各対称性が要請する p_j の線形関係式を用いてパラメータ数を減らし、それぞれの最適化結果を総合して、最も良い対称性・モデルを求める。

以下に示すのはオークリッジ国立研究所の熱中性子3軸分光計で計測された $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の磁気散乱強度データを解析した結果である。詳細は省くが、既約表現解析により、磁気構造は4つの既約表現 $\Gamma_3, \Gamma_5, \Gamma_7, \Gamma_9$ に絞られた。試料温度は1.4K(ケルビン)で、デルタ分布の仮定を用いることができたため、2次計画問題(6)を解いて、密度の割り当てを実施した。

双対ギャップは0に収束し、得られた最適値を自由度(=データ数-独立なパラメータ数)で割った値は、以下のようになった:

$$\Gamma_3 : 0.75, \quad \Gamma_5 : 4.8, \quad \Gamma_7 : 16, \quad \Gamma_9 : 14.$$

モデルが観測値を十分に表現できている場合の期待値(カイ二乗値の1にあたる)は $\sqrt{2/\pi} \approx 0.798$ だが、 Γ_3 のみがこれに近い値となった。また、 Γ_3 のモデルでは最適解 $X_{\Gamma_3}^{opt}$ が以下の階数1の行列に収束した。

$$X_{\Gamma_3}^{opt} = \begin{pmatrix} (-1.20)^2 & -1.20 \cdot 0.19 \\ -1.20 \cdot 0.19 & (0.19)^2 \end{pmatrix}.$$

他の既約表現では目的関数がこれ以上小さくならないこともこの時点で分かるので、 Γ_3 の大域的最適解が目的関数を最小化する唯一の大域的最適解と結論される。しらみつぶし探索では $\Gamma_3, \Gamma_5, \Gamma_7, \Gamma_9$ の各既約表現に対し2, 4, 4, 6次元空間の探索が必要で、何時間かかっても得られなかった結論に、SDPAは同じパソコンを用いた計算で、1秒もかからずとどろついた。

8. まとめ

著者の最近の研究結果から、SDRの機構を用いて結晶構造解析における構造保証がどのように実施できるかを紹介した。また、位相回復との関連、理論的な解の一意性の調査に使用できることも説明した。本稿で触れられなかったフーリエ反復法・圧縮センシングに関わる近年の理論研究をまとめたものに、(19), (20)がある。

SDRは数学の理論に裏打ちされた強力な最適化手法であるが、他分野で具体的な応用事例が得られたことで、使用範囲が拡大することを期待する。

参考文献

- 1) E. J. Candès, Y. C. Eldar, T. Strohmer and V. Voroninski, *SIAM J. Imaging Sci.* **6**(1), 199–225 (2013).
- 2) K. Tomiyasu, R. Oishi-Tomiyasu, M. Matsuda and K. Matsuhira, *Scientific Reports* **8**:16228 (2018).
- 3) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272–1276 (2011).
- 4) Online dictionary of crystallography, http://reference.iucr.org/dictionary/R_factor.
- 5) 大橋 裕二, 有機合成化学協会誌 **58**(4) 334–338 (2000)
- 6) E. J. Akutowicz, *Trans. Amer. Math. Soc.* **83** 179–192 (1956).
- 7) E. J. Akutowicz, *Proc. Amer. Math. Soc.* **8**(2) 234–238 (1957).
- 8) M. H. Hayes, Chapter 6 in *Image Recovery: Theory and Application*, Academic Press (1987)
- 9) R. Barakat and G. Newsam, *J. Math. Phys.* **25**(11) 3190–3193 (1984).
- 10) R. W. Gerchberg and W. O. Saxton, *Optik* **35** 237–246 (1972)
- 11) J. R. Fienup, *Opt. Lett.* **3**(1) 27–29 (1978)
- 12) J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz and D. Sayre, *Nature* **400** 342–344 (1999).
- 13) J. Miao, T. Ishikawa, I. K. Robinson, M. M. Murnane, *Science* **348**(6234) 530–535 (2015).
- 14) L. Palatinus, *Acta Cryst.* **B69**(1) 1–16 (2013).
- 15) Sheldrick, *Acta Cryst.* **A64**(1) 112–122 (2008).
- 16) 桜井 敏雄, X線結晶解析(物理化学選書), 裳華房(1995).
- 17) C. Giacovazzo, *Phasing in Crystallography: A Modern Perspective*, Oxford University Press (2013).
- 18) M. Yamashita, K. Fujisawa, K. Nakata, M. Nakata, M. Fukuda, K. Kobayashi, and K. Goto, *Research Report B-460*, Tokyo Institute of Technology (2010).
- 19) D. R. Luke, *SIAG/OPT Views and News* **25**(1) 1–5 (2017).
- 20) Y. C. Eldar, N. Hammen and D. G. Mixon, *IEEE Signal Processing Magazine* **33**(5) 158–162, (2016).

(とみやす・りょうこ, 九州大学)