

# 研究報告書

## 「結晶学的位相問題の解を列挙する理論とソフトウェアの開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成26年10月～平成30年3月

研究者: 富安 亮子

### 1. 研究のねらい

本研究では、回折データにより物質のÅスケールのミクロ構造を決定する際に生じる位相回復の問題を中心に、回折データの解析に関わる数学的議論およびそれに基づくソフトウェアを構築する。位相問題については、結晶学の構造モデルが離散的点分布で与えられ、2点間の距離がある場合を対象とする。解の一意性の議論で数学的に未解決の問題も多い。このことは回折データの解析において得られた構造の保証はできず、定性的な議論しかできない状況をもたらしている。構造が間違っていたという状況が発生することもある。加えて、非線形最適化を用いることでよく合うモデルの探索に時間がかかることがあり、これらの状況が材料開発研究の足枷となっている。本研究においてはこれらの問題を数学・計算科学の手法に基づき探求することで、より成功率・信頼性の高い解析を実現するための手法開発をねらいとする。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究では、まず研究題目である全ての解を列挙する位相回復を、理論値に対して実施する手法・ソフトウェアの開発を行った。これには  $\mathbf{R}^3/\mathbf{Z}^3$  の configuration に関わる議論を行えばよいが、結果として、凸最適化の新たな応用も得られ、予想以上にうまく行った。開発したソフトウェアは結晶構造解析の解が得られている状況において、同程度に良い解が存在するかどうかの判定に使用でき、有用なものである。さらに粉末回折における indexing (= 結晶格子決定)、未知構造解析の解の一意性に関わる研究を実施した。これは以下に述べるように整数論の結果にもなった。さがけ研究期間の特に前半、このような理論的研究を行い、後半から実験データを用いる実用的研究が主となった状況があり、後者は非公開の成果として記載している。また 1 次元用ピークサーチ (<http://conograph.osdn.jp/InstructionsPeakSearch.html>) の方法を一般化し、3D ピークサーチの手法・ソフトウェアを開発し、実際の観測データから得られるパターンソン関数に適用した。研究テーマ E (非公開) はこのソフトウェアを利用して行っている。

#### (2) 詳細

##### 研究テーマ A「結晶学的位相回復に関わる解の一意性の調査」

本研究では、まず回折データの理論値から位相回復を行う手法・プログラムを開発した。以下の図に概要を示す。加えて 4000 を超える無機結晶構造に適用して、異なる結晶構造が同じ回折データを持つ場合について調査を行い、多くの実際の結晶構造に対して解の一意性が成立するとともに、どのような結晶構造において解が多数発生するかを明らかにした。さらにその場合においても計算を短時間で終了させる工夫を行った。本手法を結晶学分野の国際会議プロシーディングスに発表した。実験データに対して行う研究は研究テーマ D (非公開) に継続され

ている。

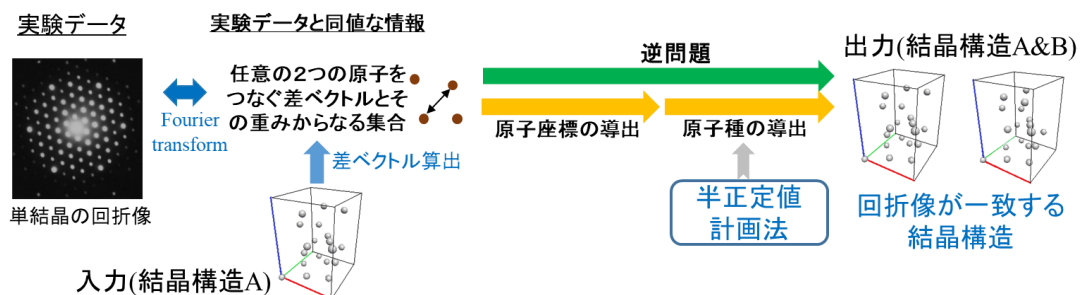


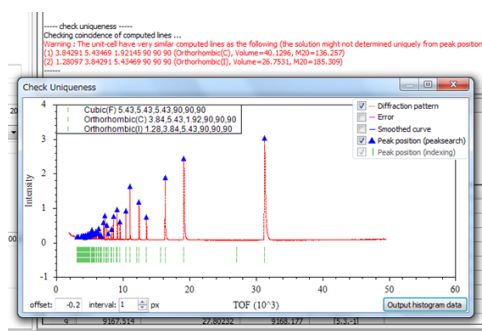
図 1 開発ソフトウェアの概要

## 研究テーマ B「粉末回折未知構造解析およびその格子決定問題における数学的調査」

以下の(a)―(c)の研究を行った。(a)、(b)は粉末回折における指数付け(結晶格子の決定)、(c)は未知構造解析の解の一意性に関わる問題になる。

- (a) 粉末指数付けの解が得られた状況下で同程度に良い解を出力することで解の一意性成立を判定する手法とプログラム: 本手法は

代数的 2 次形式論の議論に理論上は基づいている。現在は、粉末指数付けソフトウェア CONOGRAPH に解の一意性成立をチェックする関数として実装され、高エネ研の結晶学研究室から web 配布されている (<https://z-code.kek.jp/zrg/>)。開発したプログラムは以下の研究(b)にも使用された。



- (b) 粉末指数付けの解の一意性が成立しないケースの全列挙(Kaplansky 予想)

図 2 (a)の手法を実装した関数の GUI

この問題は数学の 2 次形式論の問題になるが、結晶学でもその解析上の意味から調べられてきた問題であったため、本研究の結果は最初に結晶学のジャーナルに発表された。「全列挙」とは数学の Kaplansky 予想の具体化、すなわち  $\mathbb{Z}$  上非同値な 3 変数 2 次形式で  $\mathbb{Z}$  上表現が完全に一致するものの具体的なテーブルを作成したことにあたる。この問題は長年議論されてきた未解決問題と関係があり、テーブルの内容から示唆される未解決問題は色々残っている。近年数論分野で得られた 4 次環と 2 次形式のペア対応 (Bhargava による結果)を用いて、Kaplansky 予想に関わる定理を証明した (数論のジャーナルに投稿中である)。

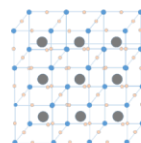
- (c) 粉末回折未知構造解析(平均テータ級数からの周期的点集合の決定)から得られるパターン like な関数の数学的性質に関わる調査

粉末未知構造解析においては、重畳ピークのピーク強度を重ねているピークの数で割り、これを単結晶回折データの代用として解析を行っている。本研究は、この操作を解析的に意味づけすることを目指したものである。具体的には、Kac の等スペクトル多様体問題の類似として、以下の数学の問題を考えることができる。

問題: 格子 $L$ と平均テータ級数 $\Theta_P$ から $D_2(P)$ は一意に決まるか?

$$\Theta_P(z) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{l \in L} \exp\left(\pi \sqrt{-1} z |l + x_i - x_j|^2\right)$$

決定



$P$ : 原子座標の集合

$L$ :  $P$ の格子

$$D_2(P) = \{(x-y)^\sigma: x, y \in P, \sigma \in \text{Aut}(L)\}$$

$\text{Aut}(L)$ :  $P$ の格子 $L$ の自己同型群

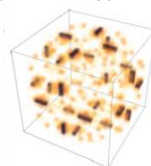
この計算は可能(多数の $P$ が同じ $D_2(P)$ を持つことはある)

図 3 粉末回折未知構造解析において生じている状況

実際、20 個程度の結晶構造において、(1)粉末回折パターン(=平均テータ級数)の重畳ピークのピーク強度を、重なっているピークの数で割ることで得られる $\mathbf{R}^3/L$ の分布のピーク座標は、(2)点分布 $D_2(P) \subset \mathbf{R}^3/L$ と、一致した表示が得られることが確認できている(図 4)。

図 3 の問題は、(a), (b)と同様 2 次形式の $\mathbf{Z}$ 上表現に問題に帰着できる。これについて、研究会・学会発表等で紹介を行った。

(1)  $\Theta_P$  の情報のみから得られた $\mathbf{R}^3/L$ の分布



(2)  $D_2(P)$  (同一分布の表示を変えたもの)

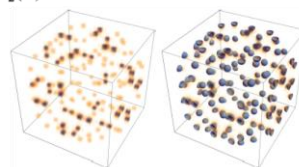


図 4 平均テータ級数  $\Theta_P$  から差ベクトル情報  $D_2(P)$  が復元可能な結晶構造

### 研究テーマ C「3D ピークサーチソフトウェアの開発」

1 次元用に手法開発を行ったピークサーチの方法(Oishi-Tomiyasu, 2017)を高次元に一般化し、3D ピークサーチのソフトウェア開発を行った。

図 5 は本手法を回折パターンのフーリエ変換であるパターン関数に適用した様子であり、簡単な系にはうまく働くことを示しているが、一般には、大型実験施設の回折装置を用いてデータが得られている状況であっても、フーリエ変換にともなう打ち切り誤差への対策が必要となる。さきがけ期間中は、これに対応する研究を実施しており(研究テーマ E)、本ピークサーチコードはこの目的においても有効利用された。

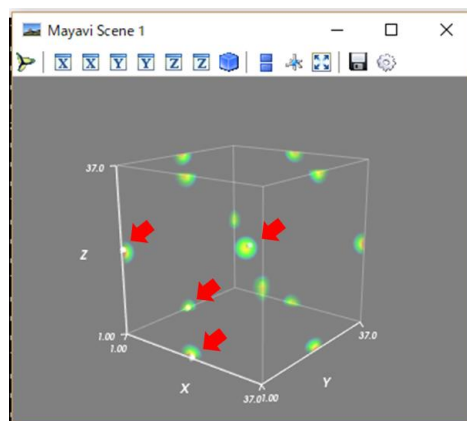


図 5 開発済の 3D ピークサーチコード (矢印の示す白球:検出ピークの座標)

### 3. 今後の展開

#### 研究テーマ A「結晶学的位相回復に関わる解の一意性の調査」

本研究で得られたソフトウェアは将来的に web ページから配布する予定である。同手法を実験データに適用し、応用の範囲を拡張することは研究テーマ D にあたる。また近年計算手法で様々な進展が生まれている不変式論において、configuration に関わるよく似た問題が議論されており、今後、この側面からの研究も進めたいと考えている。

#### 研究テーマ B「粉末回折未知構造解析およびその格子決定問題における数学的調査」

いくつかの定理も示すことができて数論の問題としては明確な形にできた。この研究は、社会実装としては長期的なスパンのものになりそうと思われやすいところはあるが、実際に手法開発を行っている粉末回折分野の人も興味を持てる数学の話題にはなっているので、今後は、論文発表等の手段によって広める活動を行っていく予定である。

#### 研究テーマ C「3D ピークサーチソフトウェアの開発」

本研究で得られたソフトウェアは、研究テーマ E と組み合わせた形で web ページからの配布することを考えている。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

さががけ開始前は主に観測誤差下での格子や対称性決定に関わる手法開発を行っていたため、位相回復の研究は萌芽的状況であったが、3 年半経ってみると、研究はかなり進んだことを実感する。さががけの期間中に特に評価が得られたのは格子・対称性決定の方で、位相回復研究についてはこれからと言えるが、いくつかの重要なアイデアの実現がこの 3 年半で得られたと考えている。

私の研究では「手法開発」を動機とするとはいえ、「問題の理解」にも重要な力点をおく開発方針をとっており、さががけ期間中は「理学部の社会実装」「純粋数学の応用」と言われることもあったが、成果としては(1)問題の理解に関わるもの半分、(2)今後異分野連携を進めて行く上での軸とする手法開発が半分と言える状況と考えている。(2)の研究の公開に関わる予定が遅れているが、さががけ期間中のポストの異動に伴い、特に最終年度は初年度には予想できなかった様々な事情が生じたことが原因で、1 年内には public にできるとは考えている。

現在公開可能な結果は、(i)結晶学的位相回復について理論値から行うための方法と計算コードを開発したこと、(ii)3D ピークサーチコードを開発したこと、(iii)整数論が使えること・相性の良さを示す事例をいくつか与えたこと、だが、当初存在した最低限の目的は達成できたと言える。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

結晶の回折データから物質のマイクロ構造を決定する際の位相回復の問題に整数論などの数学的アイデアや方法を用いて取り組んで、結晶学分野のトップジャーナルに掲載される優れた成果を挙げ、またそれを実際の結晶構造解析の問題に用いるための信頼性の高いアルゴリズムやソフトウェアの開発を行ったことは高く評価される。理論研究では結晶構造解析の研究における凸最適化の有効性を示したことはこの分野の研究の進展への著しい貢献である。また、開発したソフトウェアの1つである CONOGRAPH はさががけ研究以前から公開されているものであるが、さががけ研究の成果も取り入れて改良され、現在は国内外での導入例が順調に増えている。このソフトウェア開発で藤原洋数理科学賞が授賞されたことも高い評価の現れであるといえ



る。

一方で、結晶構造解析の問題の解決から数学や他分野の研究の進展に貢献したことも特筆に値する。特に Kaplansky 予想と呼ばれる代数学の問題を、粉末指数付けの解の一意性が成立しないケースの全列挙の問題として解決したことや、フーリエ変換の値から truncation error を消去する手法が結晶学以外の分野にも貢献する可能性を明らかにしたことは、数学の抽象性や普遍性が思いもかけない問題の解決をもたらすという、数学の水平展開のポテンシャルを追求する本領域の方向性をよく実現しているものである。

本さがけ研究で得られた理論的成果とその実装は、結晶学はもとより数学や様々な分野に展開できる十分な可能性を秘めており、今後の研究の発展が大いに期待される。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. R. Oishi-Tomiyasu, “A table of geometrical ambiguities in powder indexing obtained by exhaustive search”, Acta Crystallographica Section A72 (2016), pp. 73-80.
2. R. Oishi-Tomiyasu, “Method to generate all the geometrical ambiguities of powder indexing solutions”, Journal of Applied Crystallography, 47 (2014), pp. 2055--2059.
3. 富安(大石) 亮子, 「結晶学におけるある 3 次元格子の決定問題への 格子基底簡約理論の新しい応用」, 応用数理, Vol. 26, No. 3 (2016), pp.4--16.
4. R. Oishi-Tomiyasu, “Application of convex optimization to identification of atomic species from diffraction patterns”, EPDIC2015 proceedings, Powder Diffraction (2017), 32(1), pp. S179--S185.

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

### (2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

#### 主要な学会発表:

- [1] 富安(大石) 亮子, “数学のグラフ解析の結晶構造解析への適用”, MLF シンポジウム(2018), 招待講演.
- [2] R. Oishi-Tomiyasu, “What "math" can do for progress of crystal structure analysis”, 第 14 回日韓中性子科学研究会 (2015), 招待講演.
- [3] R. Oishi-Tomiyasu, “Application of C-type Reduction Theory to a Lattice Determination Problem in Crystallography”, 研究集会「準結晶の数学的モデルとその周辺」 (2014), 招待講演, 京都大学

#### 受賞:

藤原洋数理科学奨励賞「新しい粉末指数づけアルゴリズムの研究」, 2017.

#### プレスリリース:

プレス発表 (山形大学, 高エネルギー加速器研究機構, J-PARC センター, 茨城県 共同)

「数学のグラフ解析を用いて、新物質の結晶構造を解く手法を開発」，日経経済新聞 東北経済面，山形新聞 社会面 2017/4/25 掲載.