

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22740077

研究課題名(和文)大域的最適化手法を用いた新しい粉末未知構造解析アルゴリズムへのアプローチ

研究課題名(英文)New approach towards ab-initio powder crystal structure determination using global optimization method

研究代表者

富安 亮子(大石亮子)(Oishi-Tomiyasu, Ryoko)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特任助教

研究者番号：30518824

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円、(間接経費) 750,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は数学の結晶学への応用を目指すものであるが、結果としては、理論と応用(ここでは、ソフトウェアとしての実現)の両面で多数の成果が得られている。まず、ブラベー格子決定、粉末指数付けにおいて、当該研究の成果として得られた新しい解析手法・ソフトウェアは、理論的庇護のなさ、誤差への安定性、計算速度において、現在、世界最良のものである。ブラベー格子決定においては、同じ方法論に則って解析を行う限り、これ以上の改善はできないことも論文中で示しており、今後、長く使われる解析手法になるだろう。また、位相問題の全ての解を列挙する未知構造解析アルゴリズムの理論開発も行い、今後、実用面の調査を続ける予定である。

研究成果の概要(英文)：Our study aims to create new application of mathematics to crystallography. A number of successful results were gained as a result, in both theoretical and practical aspects. Firstly, new algorithms and software were developed for error-stable Bravais lattice determination (BLD) and powder auto-indexing. As proved in several published papers, they are theoretically well-founded, error-stable and very prompt compared to all the existing methods. With regard to BLD, it was also proved that it is impossible to improve our algorithm as long as a similar methodology is adapted. Therefore, it may be said that the new software have decisive advantages in crystallography. In addition, a new method for ab-initio crystal structure determination was developed in order to enumerate all the solutions of so called "phase problem". For the method, additional study about its practical application is still necessary.

研究分野：数学一般(含確率論・統計数学)

科研費の分科・細目：数学一般(含確率論・統計数学)

キーワード：結晶構造解析 粉末指数付け ブラベー格子 二次形式 簡約理論

1. 研究開始当初の背景

結晶構造解析は、物理・生物・化学の実験家が、研究の過程で必要とする解析で、その利用者の数により、社会的有用性の極めて高い解析である。しかしながら、結晶構造解析においては、「位相問題」として知られている問題が存在しており、特に、「位相問題」を解くにあたっては、解の一意性が一般に成立しないことが知られている（ただし、二つの原子は必ず一定の距離を置いて存在する、など、一般的に成立すると考えられる物理的な制約を加えれば、多くのケースで一意的であると信じられている）。解の一意性が成立しないことは、結晶構造解析の他のステージである、粉末指数付けや、観測誤差がある状況におけるブラベー格子決定においても同様であり、このことは結晶構造解析のオートメーション化を妨げている。この状況を解決する理論、方法論が強く必要とされていたが、上記のような理論上の問題のためか、この問題に対する数学者の貢献はほとんどない。当該分野においては、工学的な手法が存在するのみで、その理論的基盤は、数学者の視点から見れば十分というにはほど遠い状況であった。

2. 研究の目的

本研究は、広くは数学の結晶学への応用を目指し、具体的には、結晶構造解析・位相問題と呼ばれる分野において、数学を用いて、新たな理論・方法を提供しようとするものである。例えば、最新の大域的最適化手法などを用いて、位相問題の全ての解を列挙できるのであれば、解の一意性が必ずしも成立する必要はない。得られた解のリストを出力することで、解の一意性が成立しているかどうかを、その都度、計算によって明示することができるからである（ただし、常に解は有限個であることは、証明しておくことが望まれるだろう）。当該研究においては、このアプローチを結晶構造解析の異なる複数のステージに適用することで、新しいアルゴリズムを得ることを目指した。

3. 研究の方法

当初の目論見としては、多項式最適化問題 (POP) の半正定値計画問題 (SDP) への緩和など、大域的最適化分野の最新理論を適用することを考えていた。特に、上記の分野は、distance geometry と呼ばれる分野への応用も研究されていて、その理論基盤にフーリエ解析があることなど、結晶構造解析への親和性がある。しかし、調査の結果、現行の理論では不十分であることが判明した。とりわけ、結晶構造解析においては、誤差に対する入念な注意が必要であり、この点は解決しようがなかった。結果としては、解の列挙のためには、連続最適化よりも、むしろ、離散的性質の使用が現実的であり、主要な結果はそちらの方で得られている。

具体的には、連続最適化分野への調査も継続しながらも、観測誤差に対し安定な解の列挙を実現するために全く新しい理論を開発した。特に、「粉末指数付け」「観測誤差がある状況でのブラベー格子決定」「未知構造解析」の3つのステージで、新しい成果を得ることが出来た。前の二つの解析において有用であった数学分野は、「二次形式の簡約理論」と呼ばれる分野である。研究代表者が整数論のバックグラウンドを持つため、この分野のツールを使用して証明なども行えることが、当該研究においては非常に役に立った。「未知構造解析」においては、信号処理などの工学的知識と経験が有用であった。今後、改良を加えていく上で、更に、新しい応用に出会えることを期待している。

4. 研究成果

当該研究において、理論と応用（ここでは、ソフトウェアとしての実現）の両面で多数の成果を得ることができた。これは、結晶学において、現代数学者にとってはそれほど難しいわけでもないものの、他の分野の研究者にとって困難となる問題が数多く蓄積してきている状況のために、新しい貢献を非常に行いやすいことが関係しているように思う。

まず、ブラベー格子決定、粉末指数付けにおいて、当該研究の成果として得られた新しい解析手法・ソフトウェアは、理論的庇護のなさ、観測誤差への安定性、計算速度において、現在、世界最良のものである。粉末指数付けにおいては、C-type と呼ばれている簡約理論の知られていない性質を用いて、観測誤差に対応するための新しい理論開発を行った[2]。さらに、整数論の応用として、解の有限性の議論と、一意性をチェックするためのアルゴリズムを与えるなど、この分野においては多数の寄与を行っている[1, 3]。

また、ブラベー格子決定においては、同じ方法論に則って解析を行う限り、これ以上の改善はできないことも論文中で示しており、今後、長く使われる解析手法になると考えられる[4]。また、位相問題の全ての解を列挙する未知構造解析アルゴリズムを開発し、理論的にはほぼ完成しているものの、今後、実用面の調査を続ける予定である。

以上の成果に対し、2011年に日本結晶学会のポスター賞を受賞した。また、2011、2014年の第23、24回国際結晶学会議において、contributed speaker, invited speaker にそれぞれ選出された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件)

[1] R. O-Tomiyasu, “Robust powder auto-indexing using many peaks”, J. Appl. Cryst., **47** (2014), pp. 593-598, 査読有,

[doi:10.1107/S1600576714000922]
 [2]R. O-Tomiyasu, “Distribution rules of systematic absences on the Conway topograph and their application to powder auto-indexing”, *Acta Cryst.* **A69** (2013), pp. 603-610, 査読有,
 [doi:10.1107/S0108767313021740]
 [3]R. O-Tomiyasu, “Reversed de Wolff figure of merit and its application to powder indexing solutions”, *J. Appl. Cryst.*, **46** (2013), pp.1277-1282, 査読有,
 [doi:10.1107/S0021889813018773]
 [4]R. O-Tomiyasu, “Rapid Bravais-lattice determination algorithm for lattice parameters containing large observation errors”, *Acta Cryst.* **A68** (2012), pp. 525-535, 査読有,
 [doi:10.1107/S0108767312024579]
 [5]R. Oishi-Tomiyasu, M. Yonemura, T. Morishima, A. Hoshikawa, S. Torii, T. Ishigaki and T. Kamiyama, “Application of matrix decomposition algorithms for singular matrices to Pawley method in Z-Rietveld”, *J. Appl. Cryst.*, **45** (2012), pp. 299-308, 査読有,
 [doi:10.1107/S0021889812003998]
 [6]R. Oishi-Tomiyasu, T. Kamiyama, “Algorithm and performance of a new powder indexing software Conograph”, *Acta Cryst.*, **A67** (2011), C205--206, 査読有.
 [7] S. Torii, M. Yonemura, T. Y. Surya Panca Putra, J. Zhang, P. Miao, T. Muroya, R. Tomiyasu, T. Morishima, S. Sato, H. Sagehashi, Y. Noda, T. Kamiyama, “Super High Resolution Powder Diffractometer at J-PARC”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011), Supplement B, SB020 (4 pages), 査読有.
 [8]R. Oishi-Tomiyasu, M. Yonemura, A. Hoshikawa, S. Torii, T. Ishigaki & T. Kamiyama, “On execution of Pawley method without requiring intensity constraints on overlapping reflections”, *Acta Cryst.*, **A66** (2010), s316-s317, 査読有.
 [9]富安亮子, 「数学者の立場からの粉末構造解析(解の一意性に関わる問題を中心に)」, *日本中性子科学会学会誌「波紋」サイエンス記事*, Vol. 20, No.4 (2010), pp. 274-280.

[学会発表] (計7件)

[1]富安亮子, 「結晶学の格子決定問題(粉末指数づけ)への格子簡約理論の応用」, *日本応用数学会2012年会*, 2012年8月, 稚内全日空ホテル.
 [2]富安亮子, 神山崇「新しい粉末指数づけアルゴリズムとその実行結果について」, *日本結晶学会年会*, 2011年11月, 北海道大学.
 [3]R. O-Tomiyasu, “On the distribution of vanishing Fourier coefficients of average theta series on the Voronoi graph and its

application to crystallography”, 第14回整数論オータムワークショップ「簡約理論とその応用」, 2011年11月, 白馬ハイマウントホテル.

[4]R. O-Tomiyasu, T. Kamiyama, “Algorithm and performance of a new powder indexing software Conograph”, *IUCr2011*, 2011年8月, Municipal Conference Centre, Spain.

[4]R. O-Tomiyasu, “On the distribution of vanishing Fourier coefficients of average theta series in the Conway topograph and its application to crystallography”, *International conference “Functions in Number Theory and Their Probabilistic Aspects”*, 2010年12月, 京都大学.

[5]富安亮子, 「CM体の相対イデアル類群とPfister formの対応について」, *研究集会「代数的整数論とその周辺」*, 2010年12月, 京都大学.

[6]R. O-Tomiyasu, M. Yonemura, A. Hoshikawa, S. Torii, T. Ishigaki, T. Kamiyama, “On execution of Pawley method without intensity constraints on overlapping reflections”, *ECM26*, 2010年8月, Darmstadtium congress centre, Germany.

[7]R. O-Tomiyasu, “Application of topographs to auto-indexing of powder diffraction patterns”, *MathCryst Satellite Conference of ECM26*, 2010年8月, Darmstadtium congress centre, Germany.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 情報処理装置、情報処理方法及びプログラム

発明者: 富安亮子

権利者: 高エネルギー加速器研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2011-058571

出願年月日: 平成 26 年 2 月 28 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

(各ソフトウェアのダウンロード用)

・ Conograph GUI

http://research.kek.jp/people/rtomi/ConographGUI/web_page.html

・ Conograph CUI

<http://research.kek.jp/people/rtomi/InstructionsConograph.html>

・ Peak search program for Conograph

<http://research.kek.jp/people/rtomi/InstructionsPeakSearch.html>

• Bravais lattice determination module
for Conograph

<http://research.kek.jp/people/rtomi/InstructionsBLDConograph.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富安 亮子 (Oishi-Tomiyasu, Ryoko)

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特任助教

研究者番号：30518824