

結晶構造の元素配置最適化問題の新解法 —イジングマシンの活用—

Optimal Elemental Configuration Search in Crystal using Ising Machine

Key-words : Crystal structure optimization, Cluster expansion method, Ising machine

市川 和秀

Kazuhide ICHIKAWA (Panasonic Holdings Corporation)

1. はじめに

材料開発の現場では、合成試料を評価するだけでなく、未知材料の性能を事前に予測する「計算駆動型」の手法が欠かせなくなってきた。中でも第一原理計算は、バンド構造や拡散係数といった多様な物性を原子レベルから評価できる強力なツールである。しかし、この計算を実施するには、材料中の原子がどの位置に収まっているか—すなわち結晶構造—を前提として与えねばならない。ところが多元系の結晶では、「どのサイトをどの元素が占有するか」を実験だけでは特定しづらい場合が多い。

典型例がリチウムイオン電池正極に利用される層状酸化物 LiMO_2 ($M = \text{Ni, Co, Mn}$) である¹⁾。Li層と遷移金属M層が交互に並ぶ構造は分かっているが、M層内でNi・Co・Mnがどのような配置をとるかは一般には不明である。実際には元素比を調整することで起電力や容量が大きく変わるため、まず「M層のサイト占有」を正しく決める計算手法が不可欠となる。近年、多元系材料が電池材料（正極・負極・固体電解質）、高温構造材料、生体材料、核融合炉用材料、電解コンデンサ材料、触媒材料など幅広い用途で導入されるようになり²⁾、こうしたサイト割り当て手法の重要性は一段と高まっている。

安定な結晶構造を求める正攻法は「すべての原子配置を数え上げ、もっともエネルギーが低い配置を選ぶ」というものである。本稿ではこれを元素配置最適化問題と呼ぶ。課題は二つあり、第一に配置ごとに第一原理計算でエネルギーを求めるための膨大な計算コスト、第二に原子数に対して配置の組合せが指数関数的に増えることである。従来の計算科学手法では、第一の課題を和らげるため、エネルギーを多項式近似して高速

に評価する「クラスター展開法」が用いられてきた。第二の課題には、確率的に解を探索する「シミュレーテッドアニーリング (SA)」が多く使われてきた。これらの手法は例えばリチウムイオン伝導材料におけるLa/Li/空孔配置の予測などにも応用されている³⁾。ただしSAは試行回数の増加により大規模系では計算時間が実用範囲を超えやすく、局所最小値に捕まりやすい点も課題として残る。

著者らは、第二の課題への対策手段として、近年脚光を浴びている「イジングマシン」の利用を試みた⁴⁾。イジングマシンは組合せ最適化問題を解くために設計された専用計算機・計算手法であり、ムーアの法則の終焉に伴う新しい計算プラットフォームとして関心を集めている。量子アニーラ、GPU上の高速SA、光学系コヒーレントイジングマシン、FPGA (Field-Programmable Gate Array) 実装のシミュレーテッド分岐マシンなど、ハード・ソフトの両面で多様なプラットフォームが登場している⁵⁾。これらは組合せ最適化をハードウェアで並列に解くものであるため、従来法のボトルネックを一気に突破できることが期待される。本稿の研究では第三世代 Digital Annealer (DA)⁶⁾を用いたが、約10万ビットを全結合で扱えるため、二元系ならば最大10万原子規模まで直接取り扱うことが可能である。

同様の結晶構造最適化にイジングマシンを活用した研究の報告も増加しつつある。先行研究⁷⁾では、最大で8元素種・100サイト未満が対象だったが、今回われわれは元素種を2種に絞る代わりに、サイト数を1万超へ拡大し、クラスター展開法とDAにより短時間で最適配置を導出することに成功した。これは、実測しづらい原子配置をナノスケールで網羅的に探ることができる手法として、セラミックス研究における組成最適化にも役立つものと考えている。

以下、第2節ではクラスター展開法の概要を示し、得られるエネルギー関数がイジングマシンで最適化可能な形になることを説明する。第3節ではAu-Cu合金を例に計算結果を示し、組成比ごとに安定構造を正しく特定できることを示す。最後に第4節で本研究を総括し、今後の展望について論じる。

2. クラスター展開法

クラスター展開法²⁾は、結晶内で原子が占有し得る格子サイトの位置があらかじめ定まっている点に着目し、結晶エネルギーを高速に計算できる形へ変換する手法である。 N 原子からなる M 元素系結晶を例にとると、本来は各原子の三次元座標を扱うところを、サイ

トごとに「どの元素が入るか」を表す M 値離散変数 σ_i に置き換え、 N 個の成分からなるベクトル $\vec{\sigma} = (\sigma_0, \sigma_1, \dots, \sigma_{N-1})$ で N 原子の結晶構造を記述する。エネルギー E はこの離散変数を引数とする多項式として

$$E(\vec{\sigma}) = \sum_{\alpha} V_{\alpha} \varphi_{\alpha}(\vec{\sigma}) \quad (1)$$

と展開できる。ここで $\varphi_{\alpha}(\vec{\sigma})$ はサイト変数 σ_i の積で構成される基底関数、 V_{α} は第一原理計算の結果にフィットして決定される係数である。十分な数の小さい結晶格子サイズのスーパーセルで学習した V_{α} がより大きな結晶にも転移できる点が、クラスター展開法の大きな利点である。

展開式を整理するとエネルギーは

$$E(\vec{\sigma}) = A + \sum_i B_i \sigma_i + \sum_{i,j} C_{ij} \sigma_i \sigma_j + \sum_{i,j,k} D_{ijk} \sigma_i \sigma_j \sigma_k + \dots \quad (2)$$

という形をとる。本稿では最も単純なケースとして、二元系を扱い、二次項までの近似をする。すなわち、

$$E(\vec{\sigma}) = A + \sum_{i=1}^N B_i \sigma_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} C_{ij} \sigma_i \sigma_j \quad (3)$$

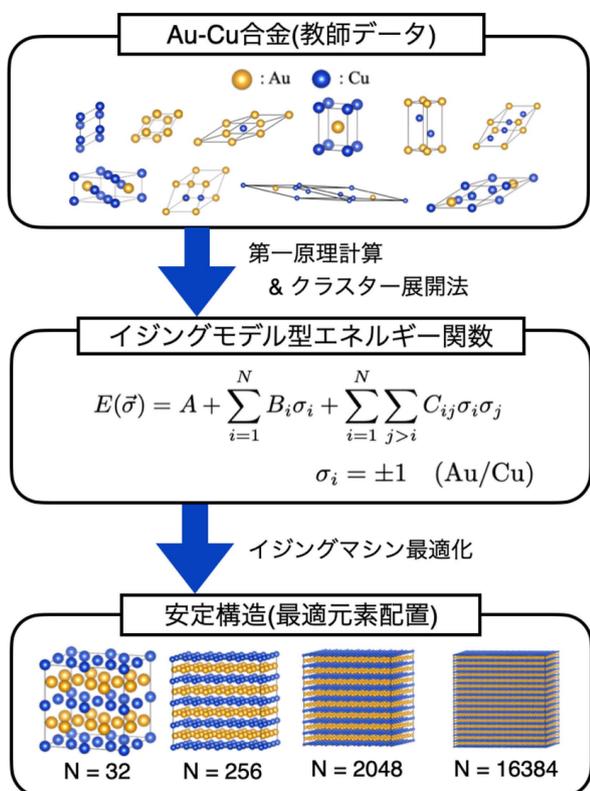


図1 クラスター展開法とイジングマシンを用いた結晶構造における元素配置最適化の概要

であって、 $\sigma_i = \pm 1$ の場合を考える。これはいわゆるイジングモデルのエネルギー関数であり、そのような関数の最適化を高速に実行するために設計されたイジングマシンに直接入力できる。第一原理計算は学習用の小さい結晶構造に限定され、係数が決まったあとは原子数が桁違いに多いモデルでも比較的lowコストでエネルギー評価と最適化が可能になる。図1に、このようなクラスター展開法とイジングマシンを用いた結晶構造における元素配置最適化の概要を示す。以下では、この仕組みを Au-Cu 合金に適用した結果を示す。

3. イジングマシンによる最適化

本研究では二元系の結晶構造の例として、Au-Cu 合金について計算を行った。式(1)のクラスター展開係数 V_{α} は、Alloy Theoretic Automated Toolkit (ATAT)⁸⁾ により求めた。学習用の第一原理計算エネルギーのデータは Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) を用いて取得し、PAW 法と PBE 汎関数を採用した。平面波のカットオフエネルギーを 355 eV、 k 点メッシュを 0.02 Å⁻¹ 間隔 (Γ 点を含む) に設定し、格子定数と原子位置の構造緩和の収束条件の閾値は原子間力について 0.02 eV/Å とした。クラスター展開の基準格子には一辺 3.8 Å で 4 原子が含まれる面心立方晶 (fcc) 構造を選択した。クラスター展開の次数を二次、クラスターサイズ 7.6 Å 以下に制限したが、この結果、学習用結晶構造のスーパーセルの最大原子数は 14 原子である。なお、本稿の図中の結晶構造の可視化には VESTA⁹⁾ を用いている。

得られた展開係数を式(3)の係数 A, B, C に変換し、イジングマシンの一つである第三代 DA で最適化を実施した。ここでは式(3)は Au-Cu 合金の形成エネルギーを表す。対象とした結晶は基準 fcc 格子を 2, 4, 8, 16 倍に拡大した立方体で、原子数 N は $N=32, 256, 2048, 16384$ である (32 倍にしたものは、DA が扱える約 10 万ビットの上限を超えてしまうため実施できなかった)。周期境界条件下では、 $N=32$ の場合の結合行列 C は密行列となり、 $N \geq 256$ ではサイト間距離が 7.6 Å 未満の要素だけが非零となっている。

まず Au-Cu の組成に制約を課さずに最適化を行ったところ、すべてのサイズで解として得られたのは $\sigma_i = +1$ (Au) と $\sigma_i = -1$ (Cu) が同数となる Au-Cu の層状構造 (図1の下部に示されているもの) であり、実験や計算の先行文献^{10), 11)} で知られている構造と同じであった。また、これらの構造の原子あたりのエネルギーはどのサイズでも等しく、 $N=32$ の場合に実施可能な全数探索による最適値と同じ値が得られた。最

適化に要した計算時間については、 $N=32, 256$ で約0.5秒、 $N=2048$ で1秒、 $N=16384$ でも20～200秒であった。比較のために数理最適化ソルバー (Gurobi Optimizer ver. 9.1.2) を用いたところ、 $N=32, 256$ の場合は1秒未満であったが、 $N=2048$ では50～270分を要しており、大きいサイズではDAの優位性が際立った ($N=16384$ の場合はGurobiでの最適化は非常に時間がかかることが予想されたため実施していない)。なお、最適化はランダム配置から開始したが、複数回行って同一の最適解に到達したという意味で、DAもGurobiも正解率は100%であった。その他の最適化アルゴリズムとしてベイズ最適化や遺伝的アルゴリズムを試したが、これらは小規模系でも最適解に到達せず、SAは中規模までは有効だったものの16384原子では成功率が20%にとどまり、やはりDAの優位性が見出された (他の組合せ最適化問題におけるDAの従来手法に対する優位性については例えば文献¹²⁾を参照のこと)。

材料科学的により意味があるのは、Au-Cuの組成比を固定した場合の最適化であるが、これは $\text{Au}:\text{Cu} = r:1-r$ としたとき、解に現れるAuもしくはCuの数が $\sum_i \sigma_i = 2r-1$ の関係を満たさない時に正の値となる制約項 $k \cdot (\sum_i \sigma_i - (2r-1)N)^2$ を式(3)に付加することで実施した。ここで、 k は制約項の大きさを決める定数であるが、うまく制約を満たしつつ最適化するためにはある程度調整が必要である。 $0 < r < 1$ のいくつかの値でこのような最適化を行った結果を図2に示す。いずれの原子数でもほぼ同じ結果が得られ、形成エネルギーを組成の関数として見たときに、 $r=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ を結ぶ線分が凸包となり、これらの組成が安定相であるという結果となった。特に、 $r=0.5$ では制約無し最適化で得られたものと同じ $L1_0$ 規則相が解として得られ、 $r=0.25, 0.75$ では $L1_2$ 規則相が得られたが、これらは文献⁸⁾に示されている相図と一致する。

上で原子数によらずほぼ同じ結果、と述べたが、詳しく見ると凸包の頂点 (すなわち安定相) 以外の点では N が増加するとともにエネルギーがわずかに低下することが分かる。これは、頂点以外の点では、最も近くの頂点に対応する安定相が共存する (例えば $r=0.375$ では AuCu_3 相と AuCu 相が共存する) が、小さい N では正しい相分離パターンを表現できないためである。言い換えれば、本研究で示したように大きな N で最適化を行うことができることが、共存相における相分離パターンをより正確に捉えられる点として大きな利点となる。

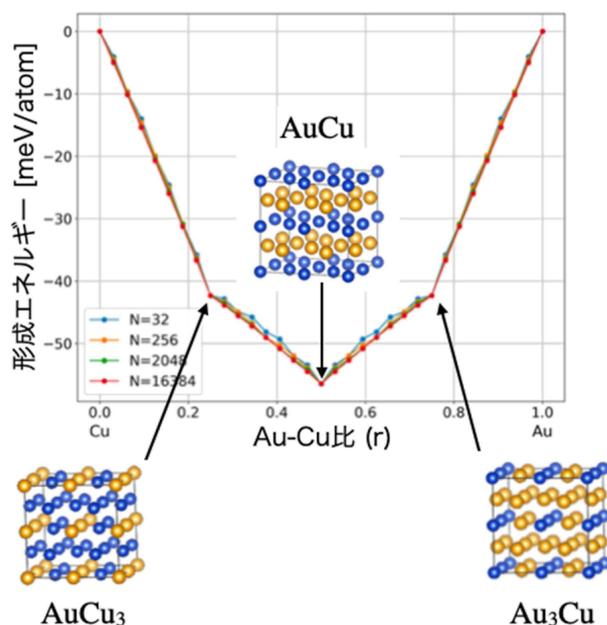


図2 組成制約がある場合の最適化計算結果を形成エネルギーをAu-Cu組成の関数として表したもの

制約有り最適化の平均計算時間については、 $N=256$ ではDAが0.51秒、Gurobiが2.3秒であり、 $N=2048$ ではDAが3.9秒、Gurobiが3300秒と大きく差が開いた。また、DAの成功率は100%であったところ、Gurobiの場合は $N=256$ では95.6% (60秒の計算時間上限内に最適解に到達した割合)、 $N=2048$ では58.8% (同360分)であった。DAは $N=16384$ の場合にも平均計算時間は241秒、成功率は57%であった。

以上より、DAは計算時間と成功率の両面で従来法を上回り、二元系の二次クラスター展開法の範囲であればナノスケールに及ぶ1万原子超の配置最適化を、組成制約の有無によらず実用時間で解けることが示された。

4. まとめと展望

本稿では、Au-Cu合金を題材に「どの格子サイトをどの元素が占有すればエネルギーが最小になるか」という元素配置最適化問題を扱い、クラスター展開法で得られるエネルギー関数がイジングマシンを用いて効率的に最適化されることを示した。近年のハードウェアとソフトウェアの進歩によりイジングマシンの性能が著しく向上した結果、きわめて多数の原子を含む計算も短時間で実行可能であった。第三代 Digital Annealer では全結合した約10万ビットが利用でき、本研究では最大16384原子の最適化を行ったが、元素組成比を固定するための制約付き最適化でも数分程度で妥当な解を得られたことから、本手法が材料科学で

関心の高い問題に有用であることが確認できた。計算できた最大のモデルは一辺約 6 nm の立方体に相当し、このようなナノスケールの原子モデルを扱えることは、原子論的シミュレーションとマクロ物性を橋渡しする新しい計算基盤の第一歩と言える。

今後の課題としては二点挙げられる。第一に、高精度な計算にはクラスター展開の三次・四次項まで考慮するのが通常であるが、二次形式へ落とし込む際に補助ビット数や制約項が急増し、計算が難化する。大規模モデルを扱いつつ精度を向上させるには、高次項をより効率的に処理する手法が求められる。第二に、三元系以上の結晶構造への拡張では、従来のクラスター展開では M 値 ($M \geq 3$) の離散変数で記述するため、一つのサイトに複数ビットを割り当てる必要があり、やはり多くのビット数を必要とする。文献⁷⁾では 8 元素までを DA で扱う拡張クラスター展開法が提案されており、このような新手法もイジングマシンの適用範囲を広げる上での重要な要素となるはずである。

関連する話題として、著者らのグループでは、結晶構造を多面体の充填構造に基づいてグラフとして表現することにより、離散幾何解析を用いて結晶構造を生成する手法の開発にも取り組んでいるが^{13),14)}、その際に直面する元素配置最適化問題にもイジングマシンが応用できると考えている。また、最近著者らは、量子ゲート型アルゴリズムの一つである QAOA (Quantum Approximate Optimization Algorithm) を結晶構造の元素配置最適化に初めて適用した¹⁵⁾。こちらも現在急激に進化している量子計算ハードウェアの状況を鑑みると、イジングマシンと相補的に、高次クラスター展開項や多元系へ拡張するための有望な技術になり得ると考えている。

本稿では Au-Cu 合金という金属系を題材に手法を示したが、クラスター展開法とイジングマシンの組み合わせは、酸化物超イオン伝導体や高耐熱窒化物などセラミックス材料系にも形式的に同じ手順で適用可能である。将来的にビット数削減技術、新規アルゴリズム、さらに大規模・高速な次世代イジングマシンの登場や量子ゲート型計算機とのハイブリッド技術が、計

算材料科学におけるイジングマシンの有用性を一層高めると期待される。セラミックス研究においても、イジングマシンと量子計算を含む計算科学の新潮流を取り込むことが、次世代材料を迅速に社会実装する鍵になるであろう。

文 献

- 1) S. G. Booth et al., *APL Mater.*, **9**, 109201 (2021).
- 2) 乾 晴行 編著, “ハイエントロピー合金”, 内田老鶴圃 (2020).
- 3) Z. Yang, R. E. Ward, N. Tanibata, H. Takeda, M. Nakayama and T. Asaka, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 9746 (2020).
- 4) K. Ichikawa, S. Ohuchi, K. Ueno and T. Yokoyama, *Phys. Rev. Res.*, **6**, 033321 (2024).
- 5) N. Mohseni, P. L. McMahon and T. Byrnes, *Nat. Rev. Phys.*, **4**, 363 (2022).
- 6) H. Nakayama, J. Koyama, N. Yoneoka and T. Miyazawa, “Description: Third generation digital annealer technology”, Fujitsu Tech. Rep. (2021).
- 7) H. Choubisa, J. Abed, D. Mendoza, H. Matsumura, M. Sugimura, Z. Yao, Z. Wang, B. R. Sutherland, A. Aspuru-Guzik and E. H. Sargent, *Matter*, **6**, 605 (2023).
- 8) A. van de Walle, *Calphad*, **33**, 266 (2009).
- 9) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).
- 10) P. Fedorov and S. Volkov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **61**, 772 (2016).
- 11) S.-H. Wei, A. A. Mbaye, L. G. Ferreira and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **36**, 4163 (1987).
- 12) M. Kowalsky, T. Albash, I. Hen and D. A. Lidar, *Quantum Sci. Technol.*, **7**, 025008 (2022).
- 13) T. Yokoyama, K. Ichikawa and H. Naito, *Cryst. Growth Des.*, **24**, 2168 (2024).
- 14) 横山智康, 市川和秀, 内藤久資, 日本結晶学会誌, **66**, 60-70 (2024).
- 15) K. Ichikawa, G. Hayashi, S. Ohuchi, T. Yokoyama, K. N. Okada and K. Fujii, *arXiv preprint*, arXiv:2503.09356 (2025).

筆 者 紹 介



市川 和秀 (いちかわ かずひで)

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程にて博士(理学)取得後、京都大学助教等を経て、現在パナソニックホールディングス株式会社リードリサーチャー。専門分野は宇宙物理学、量子化学、計算科学。研究テーマはマルチスケールシミュレーション、量子コンピューティング。
[連絡先] 〒571-8508 大阪府門真市大字門真1006 パナソニックホールディングス株式会社
E-mail: ichikawa.kazuhide@jp.panasonic.com