

非調和フォノン理論を用いた有限温度の構造最適化におけるアルゴリズムの改良

千田 拓実¹, 増木 亮太²

¹ 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 常行研究室

² 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 有田研究室

2024 年 9 月 26 日

著者紹介

- 千田拓実

Transcorrelated 法を用いた、新しい第一原理電子状態計算手法開発を行ってきた。本研究では数値最適化のアルゴリズムの提案、テスト関数を用いた計算を行った。

- 増木亮太

SCPH 法を用いた構造最適化を考案し、ALAMODE パッケージの開発に携わってきた。本研究においては、テストケースの作成と結果の議論、ALAMODE 側の実装を行なった。

1 背景

強誘電体や電荷密度波、マルテンサイト変態など、温度によって結晶構造が変化する物質は数多く知られている。こうした構造相転移はそれ自体が応用上重要であることに加え、相転移の近傍で輸送特性の異常をはじめとした様々な興味深い現象が起こることが知られており、興味が持たれている。

従来、密度汎関数理論を用いた結晶構造の計算はゼロ温度に限られており、結晶構造の温度依存性の計算は困難だった。しかし近年、非調和フォノン理論を発展させることで、結晶構造の温度依存性を計算することができる理論手法が開発され、非調和フォノン計算を行う公開ソフトウェアである ALAMODE の新機能として公開された [1, 2, 3]。この手法は、単純なペロブスカイト物質の BaTiO_3 などで検証されており、原理的には様々な物質に一般的に適用可能である。しかし現状で構造のアップデートに用いているアルゴリズムでは結晶構造の収束が遅く、複雑な物質への適用が実質的には困難であった。

そこで本研究では、一般的なケースでロバストに動作し、なおかつ効率的に構造が収束するアルゴリズムを検討し、ALAMODE のプログラムに実装することを目指した。関数の最適化における収束を加速する手法としては RMM-DIIS[4] がよく知られているが、この手法は関数の極値を探索する手法であり、構造相転移付近でポテンシャル面の鞍点に対応する不安定な高対称相に収束する恐れがある。そこで本研究では、よりロバス

トに極小値を探索できる BFGS[5] や、これらの手法を組み合わせる効率的な収束を目指す手法を実装し、構造相転移を念頭に置いたテストケースでの性能を確認した。また、該当する手法を ALAMODE パッケージで用いるために、構造最適化において簡単に様々な最適化手法を切り替えられるようにする実装に取り組んだ。

2 最適化手法の理論

従来の計算で用いていた Newton 法と、その派生である BFGS 法、またそれらとは異なる有用な手法である RMM-DIIS 法とその課題、最後に本研究で注目する GDIIS 法について簡単に紹介する。

2.1 Newton 法

関数 $f(\mathbf{x})$ をその引数について最適化する問題を考える。 k ステップ目における $\mathbf{x}$ の値を $\mathbf{x}_k$ 、その点における関数 f の勾配を $\mathbf{g}(\mathbf{x}_k)$ 、Hessian を H_k^{-1} とおくと、Newton 法では

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k - H_k^{-1} \mathbf{g}(\mathbf{x}_k) \quad (2.1)$$

のように構造のアップデートを行う。現状の ALAMODE パッケージでは Newton 法をベースにした方法を用いている。しかし、自由エネルギーの Hessian を計算することが難しいため、より計算が簡単な近似的な見積もりで代用しており、特にポテンシャル面が平らになるソフトモード方向に沿った収束が大幅に遅くなっている可能性がある。

2.2 RMM-DIIS 法

そこで、Hessian に対して決め打ちの粗い近似を用いるのではなく、各ステップにおける自由エネルギーの勾配を用いて順次 Hessian の近似値をアップデートすることで収束を加速する方法を検討する。RMM-DIIS(Residual Minimization Method with Direct Inversion in the Iterative Subspace) 法はこのような手法の一つであり、過去の探索点における勾配の履歴を用いて収束性を早める最適化手法である [4]。RMM-DIIS では過去の L 個の探索点を用いて

$$\mathbf{x}_{k+1} = \sum_{i=k-L+1}^k c_i \mathbf{x}_i, \quad \sum_{i=k-L+1}^k c_i = 1 \quad (2.2)$$

と更新を行う。係数 c_i は

$$W_k = \frac{1}{2} |\tilde{\mathbf{g}}_{k+1}|^2 + \lambda \left(\sum_{i=k-L+1}^k c_i - 1 \right), \quad \tilde{\mathbf{g}}_{k+1} = \sum_{i=k-L+1}^k c_i \mathbf{g}(\mathbf{x}_i) \quad (2.3)$$

を最小化することで決定される。これは、 $\mathbf{x}$ が十分に極値 ($\mathbf{x}^*$ とする) に近いとすると、その点における勾配は $\mathbf{x} - \mathbf{x}^*$ の一次関数として

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}) \simeq H(\mathbf{x}^*)(\mathbf{x} - \mathbf{x}^*) \quad (2.4)$$

のように近似できるためである。したがって、履歴に現れた点を c_i の重みで重ね合わせた点における勾配は上式の $\tilde{\mathbf{g}}_{k+1}$ のように見積もることができ、これを最小化することで勾配 $\mathbf{g}$ が小さくなる点を探ることができる。

る。 W_k の最小化を行うには

$$\begin{bmatrix} B_k & \mathbf{1} \\ \mathbf{1}^\top & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{c} \\ \lambda \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} \\ 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{c} := \begin{bmatrix} c_k \\ c_{k-1} \\ \vdots \\ c_{k-L+1} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{1} := \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix}, \quad B_k := \begin{bmatrix} \mathbf{e}_k^\top \mathbf{e}_k & \cdots & \mathbf{e}_k^\top \mathbf{e}_{k-L+1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{e}_{k-L+1}^\top \mathbf{e}_k & \cdots & \mathbf{e}_{k-L+1}^\top \mathbf{e}_{k-L+1} \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

を解けば良い。

RMM-DIIS 法は収束の振る舞いがより良くなる一方で、勾配が 0 になる点を探す手法であることから、関数の最適化計算へ直接使用すると鞍点に収束しやすいという性質を持つ。これは、構造相転移の計算において高対称相が低温において不安定性を持つ鞍点になることを考えると、各温度において最安定ではない構造に収束することがあると考えられ、望ましくない。

2.3 BFGS 法

同様に、Hessian が直接計算できないときに有効な手法として BFGS(Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) 法がある [5]。これは探索点の更新を

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k - H_k^{-1} \mathbf{g}(\mathbf{x}_k) \quad (2.6)$$

$$H_{k+1}^{-1} = H_k^{-1} + \frac{\mathbf{y}_k^\top \mathbf{s}_k + \mathbf{y}_k^\top H_k^{-1} \mathbf{y}_k}{(\mathbf{y}_k^\top \mathbf{s}_k)^2} \mathbf{s}_k \mathbf{s}_k^\top - \frac{H_k^{-1} \mathbf{y}_k \mathbf{s}_k^\top + \mathbf{s}_k \mathbf{y}_k^\top H_k^{-1}}{\mathbf{y}_k^\top \mathbf{s}_k} \quad (2.7)$$

$$\mathbf{s}_k := \mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k, \quad \mathbf{y}_k := \mathbf{g}(\mathbf{x}_{k+1}) - \mathbf{g}(\mathbf{x}_k) \quad (2.8)$$

とする最適化手法である。ただし更新は、更新後の Hessian の正定値性を表す条件である $\mathbf{y}_k^\top \mathbf{s}_k > 0$ を満たす点でのみ行うため、解が鞍点に捕捉されることを避けられると考えられる。

2.4 GDIIS 法

本研究で注目するのは、すでに紹介した RMM-DIIS と BFGS 法を組み合わせた GDIIS(Geometry optimization using Direct Inversion in the Iterative Subspace) 法 [6] である。この手法は RMM-DIIS により複雑な準ニュートン法を適用する手法であり、本研究においては

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}_k) \rightarrow H_k^{-1} \mathbf{g}(\mathbf{x}_k) \quad (2.9)$$

と RMM-DIIS の残差ベクトルの近似として BFGS の結果を用いた。加えて、RMM-DIIS の手続きで得られた新しい探索点 $\mathbf{x}_{k+1}$ について、方向についても条件を課す。具体的には

$$\cos \theta_k = \frac{\Delta_{\text{BFGS}}^\top \Delta_{\text{DIIS}}}{\|\Delta_{\text{BFGS}}\| \|\Delta_{\text{DIIS}}\|}, \quad \Delta_{\text{BFGS}} := -H_k^{-1} \mathbf{g}(\mathbf{x}_k), \quad \Delta_{\text{DIIS}} := \mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_i \quad (2.10)$$

で定義される、BFGS の更新点とのなす角 θ_k が十分に近くない限り DIIS の更新を許さないという条件をつけることによって、鞍点への収束を抑制する。具体的には先行研究 [6] から

$$\cos \theta > \text{Threshold}(L) := \begin{cases} 0.97 & (L = 2) \\ 0.84 & (L = 3) \\ 0.71 & (L = 4) \\ 0.67 & (L = 5) \\ 0.62 & (L = 6) \\ 0.56 & (L = 7) \\ 0.49 & (L = 8) \\ 0.41 & (L = 9) \\ 0.00 & (L \geq 10) \end{cases} \quad (2.11)$$

というリストを採用した。ここで L は RMM-DIIS で用いている過去の履歴の数である。

3 結果と考察

3.1 テストケース

この章では、前章で説明した最適化手法の検証を行う。本研究では、開発した手法を有限温度の構造最適化に用い、特に構造相転移の計算に用いることを想定している。構造相転移においては、高対称な高温層と低対称な低温相の間で相転移がおこることが典型的である。このとき自由エネルギー地形をソフトモードに沿ってプロットすると、図 1 のように、 $T > T_c$ の高温では高対称相が安定になり、 $T < T_c$ では高対称相が不安定な鞍点に変わるため低対称相への相転移が起こる。そこで、以下に示すような鞍点を含む二重井戸型の関数をテストケースとして検証を行うことにする。

$$f(\mathbf{x}) = \exp((3x^4 + 4x^3 - 12x^2 + 32)/32)(1.0 + y^2) \quad (3.1)$$

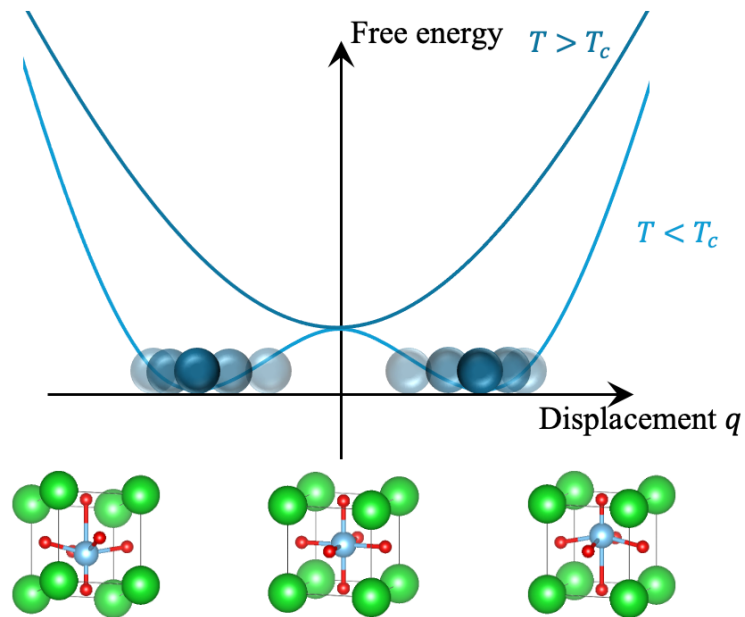


図1 構造相転移に伴う、ソフトモードに沿った自由エネルギー地形の温度依存性の模式図。

3.2 RMM-DIIS の計算結果

まず、RMM-DIIS を用いてテストケースにおける最適化問題を解いたところ、図2の結果が得られた。図2では解が二重井戸の鞍点に収束しており、勾配がゼロの点に収束しているものの、極小点を求めるという目的には合致していないことがわかる。これは、前節の例で $T < T_c$ で不安定な高対称相に収束していることにより、本研究が対象としたい構造相転移の計算においては望ましくない振る舞いである。

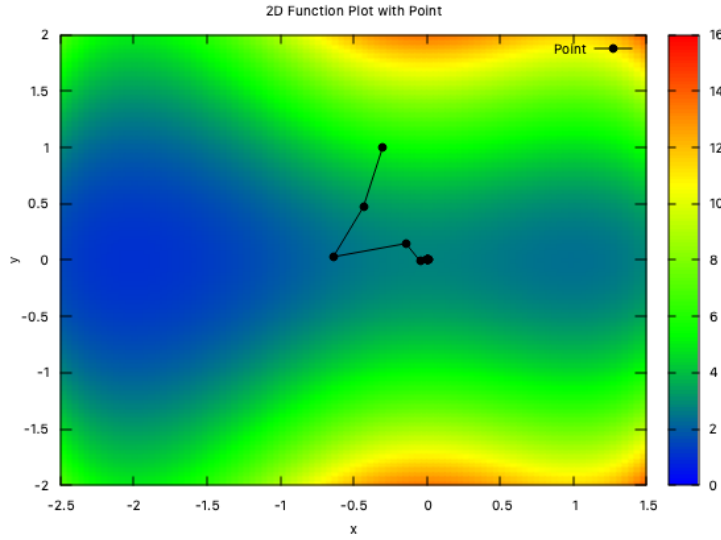


図 2 二重井戸ポテンシャルについて最小値の計算に失敗した場合の RMM-DIIS。 $\mathbf{x}_{\text{saddle}} = (0, 0)$ に存在する関数の鞍点へ収束する振る舞いが確認できる。計算に使用した初期値は $(-0.3, 1.0)$ 。

3.3 GDIIS の計算結果

次に、前節の問題を改善しうる手法である GDIIS について、その性能を確認した。

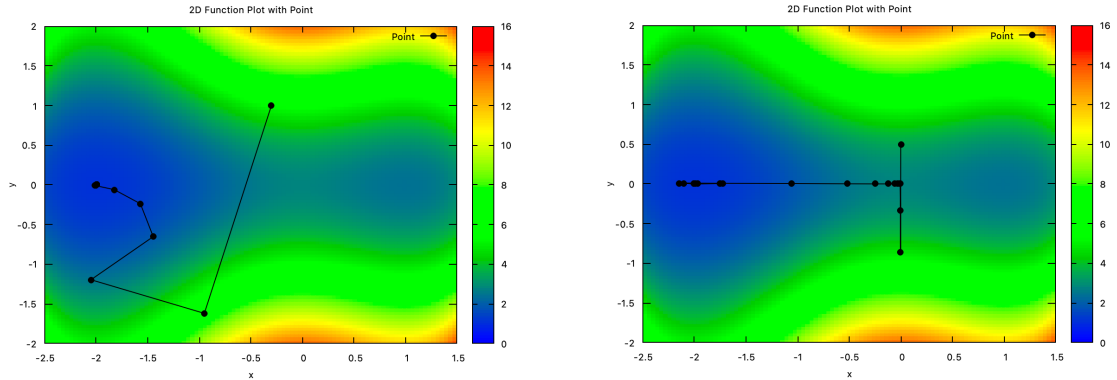


図 3 GDIIS による最適化の様子 ($L = 6$)。初期値は左図が $(-0.3, 1.0)$ 、右図が $(-0.001, 0.5)$ 。RMM-DIIS が失敗した場合と同じ状況であるが、関数の値が小さくなる方向に更新されている様子を確認することができる。実際の計算においては、ヘッセ行列の初期値は $H_0^{-1} = 0.5I$ とした。

RMM-DIIS が鞍点に収束した条件で GDIIS によって計算した結果、鞍点への収束を避けて最小点へ向かう様子が確認できた (図 3)。これは先ほど紹介した DIIS の方向を制限する条件によって鞍点の方向へ進むステップを通常の BFGS のステップへ変更しているためである。またこの効果は大きく、鞍点に近い場所を通

る初期条件でも正常な値を与える振る舞いを確認することができた（図 3）。

次に、同様に前節の問題を改善する BFGS 法との性能の違いを確認したい。GDIIS は BFGS と比べて平坦な関数において極値から離れたところの収束が高速であると考えられる。そこでここでは、平坦な関数の例として関数 $f(\mathbf{x}) = \mathbf{x}^4$ でベンチマークを取る。多くの最適化手法は最適値が二次の値を持つことを仮定した手法であるため、このような最小値で三次以上の次数で表される系についての最適化が難しい。

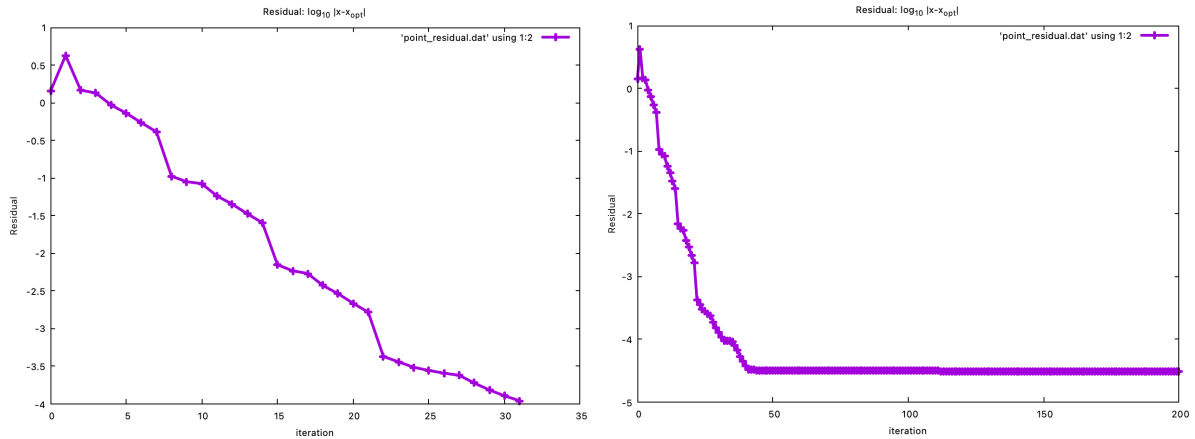


図 4 GDIIS による $f(\mathbf{x}) = \mathbf{x}^4$ の最適化。縦軸は厳密な最小値 $\mathbf{x} = (0, 0)$ との距離を log プロットしたもの。左図は誤差が 10^{-4} になるまでのグラフ、右図は 200 回反復を行ったものである。

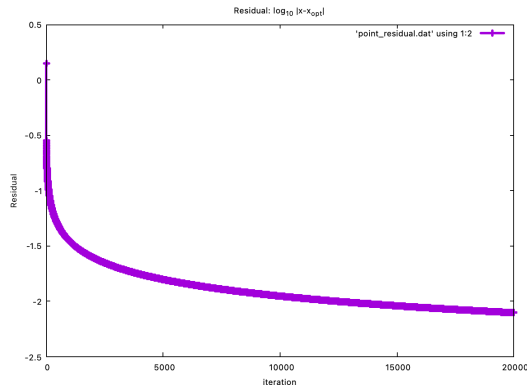


図 5 最急降下法による $f(\mathbf{x}) = \mathbf{x}^4$ の探索

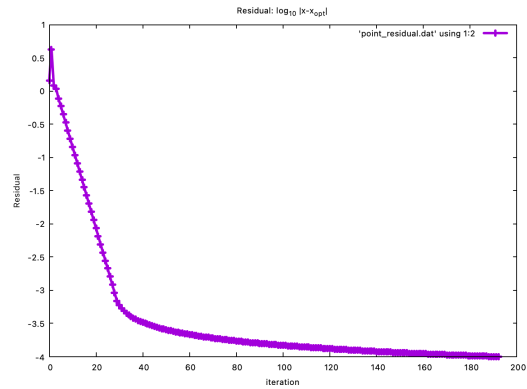


図 6 BFGS 法による $f(\mathbf{x}) = \mathbf{x}^4$ の探索

最適値と 10^{-4} ほどの誤差で近づくまでにかかるステップ数を示したのが図 4,5,6 である。ここで注目するのは、GDIIS は約 30 回ほどの反復で目的の誤差まで近づいている一方で、BFGS 法は約 190 回、最急降下法については 20000 回の反復を経てもおおよそ 10^{-2} までしか最適化が進んでいないということである。つまり、GDIIS による最適化は他の最適化よりもこのような平坦な関数の最適化に適していることが確認できた。

4 ALAMODE パッケージへの実装

本研究で検証した手法を ALAMODE パッケージで用いるために、ALAMODE 側のコードを変更する。現状では、構造最適化のステップごとに非調和フォノン理論の計算と自由エネルギーの勾配の計算を呼び出し、

構造をアップデートする処理が一つの関数として実装されている。また、各手法がこの問題に特有の方法で実装されているため、アルゴリズムの実装において ALAMODE のコードの詳細に対する理解が必要になり、様々な手法を簡単に試すことができないという問題がある。そこで、本研究においては、一般的な最適化問題を解く部分のコードを切り離し、様々な最適化エンジンを簡単に切り替えて試せるような実装の変更に取り組んだ。実装の変更に伴ってコードが正しく動作していることを保証するテストケースの準備から作業を行ったが、期間内に実装を全て終えることはできず、検証したアルゴリズムの実際の物質への応用は今後の課題である。

5 まとめと展望

本研究では、GDIIS 法を用いることによって、極小値へのロバストな収束、平坦な関数における効率的な収束を同時に実現できることを確認した。ALAMODE パッケージへの実装については、最適化アルゴリズムを切り替えることができる実装の変更に取り組んだが、実際に検証したアルゴリズムを現実の物質で試すにはいたらなかった。今後は ALAMODE のコードに GDIIS を組み込み、 BaTiO_3 をはじめとした複数の物質でベンチマークを取り、新機能として提供することを目指す。加えて本手法では BFGS と RMM-DIIS を加えた方法を採用したが、GDIIS の原論文 [6] ではより安定性の高い手法についての言及もあり、アルゴリズムの検証にも引き続き取り組みたい。

6 謝辞

本研究においては、指導教員である東京大学理学系物理学専攻の常行真司教授、有田亮太郎教授、国立研究開発法人物質・材料研究機構の只野央将様には多大なるご支援・ご指導を賜りましたこと、お礼申し上げます。加えて、本融合研究の承認をいただいた、両名の副指導教員である東京大学物性研究所の尾崎泰助教授と、融合研究の機会を提供してくださった MERIT プログラムに感謝いたします。

参考文献

- [1] Ryota Masuki, Takuya Nomoto, Ryotaro Arita, and Terumasa Tadano. Ab initio structural optimization at finite temperatures based on anharmonic phonon theory: Application to the structural phase transitions of BaTiO_3 . *Physical Review B*, 106(22):224104, 2022.
- [2] Ryota Masuki, Takuya Nomoto, Ryotaro Arita, and Terumasa Tadano. Anharmonic Grüneisen theory based on self-consistent phonon theory: Impact of phonon-phonon interactions neglected in the quasiharmonic theory. *Physical Review B*, 105(6):064112, 2022.
- [3] Ryota Masuki, Takuya Nomoto, Ryotaro Arita, and Terumasa Tadano. Full optimization of quasiharmonic free energy with an anharmonic lattice model: Application to thermal expansion and pyroelectricity of wurtzite GaN and ZnO . *Physical Review B*, 107(13):134119, 2023.
- [4] Peter Pulay. Improved scf convergence acceleration. *Journal of Computational Chemistry*, 3(4):556–560, 1982.
- [5] Charles George Broyden. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 1. general considerations. *IMA Journal of Applied Mathematics*, 6(1):76–90, 1970.

- [6] Ödön Farkas and H Bernhard Schlegel. Methods for optimizing large molecules. part iii. an improved algorithm for geometry optimization using direct inversion in the iterative subspace (gdiis). Physical Chemistry Chemical Physics, 4(1):11–15, 2002.
- [7] Ödön Farkas and H Bernhard Schlegel. Methods for geometry optimization of large molecules. i. an $o(n^2)$ algorithm for solving systems of linear equations for the transformation of coordinates and forces. The Journal of chemical physics, 109(17):7100–7104, 1998.
- [8] Ödön Farkas and H Bernhard Schlegel. Methods for optimizing large molecules. ii. quadratic search. The Journal of Chemical Physics, 111(24):10806–10814, 1999.