

機械学習分子動力学法による 核燃料物質の高温物性評価

小林 恵太¹⁾ 中村 博樹²⁾ 板倉 充洋³⁾
町田 昌彦⁴⁾ 奥村 雅彦²⁾

1. はじめに

核燃料の研究開発において、原子炉運転時からシビアアクシデント時の融点付近に至る温度領域まで、核燃料物質の詳細挙動を把握することが必須となる。しかし、その取扱いの困難さから、実験を行うことは簡単ではない。また、核燃料物質は融点が非常に高く、二酸化トリウム(ThO_2)では 3600 K 以上となる。従って、融点に近い超高温下での核燃料物質の性質を詳細且つ正確に把握することは困難となる。そこで、計算機によるシミュレーションにより、核燃料物質の高温物性を評価することが、困難な実験を補完および代替する方法として大いに期待されてきた。

核燃料物質のシミュレーションとしては古典分子動力学法が広く用いられる。古典分子動力学法は原子を質点として扱い、力場と呼ばれる比較的簡単な関数で原子間相互作用を近似し、ニュートン運動方程式の積分を行うことにより、原子の挙動をシミュレーションするものである。古典分子動力学法を用いる利点は数千～万原子、数ナノ秒程度の大規模長時間分子動力学シミュレーションが可能であることが挙げられる。しかし、その精度は力場の関数形とそこに含まれる経験的パラメーターに大きく依存し、全ての実験値を精度良く再現することは一般に困難である。古典分子動力学法の他に、よく使用される方法としては第一原理分子動力学法が挙げられる。この手法は第一原理計算と呼ばれる量子力学計算手法に基づいて原子間に働く力を決定する方法であり、経験的パラメーターを用いることなく“第一原理”から高精度な物性値評価を可能にする。しかし、第一原理計算は計算コストが

原子数の 3 乗に比例して増加するため、扱える原子数・シミュレーション時間が強く制限される。例えば、スーパーコンピュータを用いても、数百原子・数十ピコ秒程度の計算が限界である。

上記のように、古典分子動力学法は大規模系の長時間シミュレーションが可能だが全ての物理量を正確に評価することが難しく、第一原理分子動力学法は高精度だが大規模系の長時間シミュレーションが難しい。一方で、核燃料物質の高温物性シミュレーションには大規模かつ長時間のシミュレーションが不可欠であり、さらに、原子力発電の安全性評価のためには同時に高い精度が要求される。これらの厳しい要求に応えるシミュレーション手法は長い間存在しなかった。

近年、機械学習分子動力学法⁽¹⁾と呼ばれる古典分子動力学法と第一原理分子動力学法の両者の長所を持ち合わせた手法が材料科学の分野で広く使われ始めた。この手法は大量の第一原理計算結果を機械学習した相互作用ポテンシャルを用いて分子動力学法を実行するものであり、第一原理計算とはほぼ同程度の精度を保ちながら大規模系での分子動力学法の実行を可能にするものである。機械学習分子動力学法を用いることにより、核燃料物質の超高温物性の高精度シミュレーションが可能になることが期待される。本原稿では先ず機械学習分子動力学法の概要と著者らが行った酸化トリウムの高温物性への適用事例⁽²⁾⁽³⁾に関して紹介する。

2. 機械学習分子動力学法の概要

原子間の相互作用は、一般に系に含まれる全ての原子の座標の関数であるが、古典分子動力学法では、少数の経験的パ

* 国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 システム計算科学センター シミュレーション技術開発室；

1) 任期付研究員 2) 研究主幹 3) 室長 4) 副センター長(〒277-0871 柏市若葉178-4 柏の葉キャンパス148街区4 東京大学柏の葉キャンパス駅前サテライト 4F)

Machine Learning Molecular Dynamics Simulations for Evaluation of High-Temperature Properties of Nuclear Fuel Materials; Keita Kobayashi*, Hiroki Nakamura*, Mitsuhiro Itakura*, Masahiko Machida* and Masahiko Okumura*(*Center for Computational Science and e-Systems, Japan Atomic Energy Agency, Kashiwa)

Keywords: machine learning, molecular dynamics, first-principles calculations, nuclear fuels, high-temperature properties

2022年11月7日受理[doi:10.2320/materia.62.175]

ラメーターで指定される2原子間距離の関数を用いられることが多い。つまり、古典分子動力学法では、座標 $\mathbf{r}_i$ を持つ N 個の原子を含む系の相互作用ポテンシャル $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ は2原子間距離 ($r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$) のみに依存する2体型ポテンシャル $V_{\text{pair}}(r_{ij})$ を用いて $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \approx \sum_{i < j}^N V_{\text{pair}}(r_{ij})$ と近似する。例えば核燃料物質の古典分子動力学法シミュレーションでは主にバッキンガムポテンシャル、

$$V_{\text{pair}}(r_{ij}) = q_i q_j / 4\pi\epsilon_0 r_{ij} + A_{\alpha\beta} \exp(-B_{\alpha\beta} r_{ij}) - C_{\alpha\beta} / r_{ij}^6$$

が使用される。第1項はクーロンポテンシャル (q_i : 電荷, ϵ_0 : 真空の誘電率), 第2項はパウリの排他律に起因する原子間斥力, 第3項はロンドン分散力による原子間引力を表しており, $A_{\alpha\beta}$, $B_{\alpha\beta}$, $C_{\alpha\beta}$ は原子種 α, β に依存する経験的パラメーターである。経験的ポテンシャルのパラメーターは格子定数, 弾性定数等の実験データ, または第一原理計算の結果を再現するように決められる。核燃料物質に対する経験的ポテンシャルの詳細はレビュー⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾に譲るが, これまでに核燃料物質の物性を再現するために様々な経験的ポテンシャルとそのパラメーターが提案されてきたことがわかる。しかし, 簡単な2体型の経験的ポテンシャルでは融点等の高温物性の再現が難しいことが報告されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。このような困難を克服するために, 原子埋め込み法(embedded atom potential)と呼ばれる, 多体効果を取り入れたポテンシャルが用いられるようになった。この手法は, 相互作用ポテンシャルを次のように近似する: $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \approx V_{\text{EAM}}(r_{12}, r_{13}, \dots, r_{(N-1)N}) = \sum_{i=1}^N [F_{\alpha_i}(\sum_{j \neq i}^N \rho_{\beta_j}(r_{ij})) + \sum_{i < j}^N V_{\text{pair}}(r_{ij})]$, ここで ρ_{α} は原子種 α に依存する電子密度, F_{α} は電子密度の関数であるが, 単純な関数が仮定され用いられることが多い。原稿執筆時で, 最も成功した原子埋め込み法経験的ポテンシャルは“Cooper-Rushton-Grimes(CRG)ポテンシャル”⁽⁷⁾である。しかし, 多体効果を取り入れたとしても経験的ポテンシャルでは全ての物性値を再現することは困難である。なぜなら, 本来の原子間ポテンシャル $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ を少数のパラメーターしか持たない簡単な関数で正確に近似することは難しいからである。特に, 経験的ポテンシャルのほとんどは, 原子座標の関数である相互作用ポテンシャルを原子間距離の関数で近似するが ($V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \approx V_{\text{emp}}(r_{12}, r_{13}, \dots, r_{(N-1)N})$), これには限界があることは明らかだろう。

最近, 相互作用ポテンシャルを, 人工ニューラルネットワーク等を用いた「機械学習ポテンシャル」で高精度に近似し, さらにこれまで不可能だった大規模系の高精度分子動力学法シミュレーションを可能にする「機械学習分子動力学法」が提案された。以下では人工ニューラルネットワークを用いた機械学習ポテンシャルについて概説する。

人工ニューラルネットワークを用いて相互作用ポテンシャルを構築するという試みは1995年のBlankの論文⁽⁸⁾まで遡る。この定式化では, 原子座標等の自由度とエネルギーをそれぞれ人工ニューラルネットワークの入力と出力とし, 出力が第一原理計算により得られたエネルギーと一致するように人工ニューラルネットワークのパラメーターを訓練する。この試みは一定の成功を収めたが,

1. 決まった原子数の系しか計算できない
2. 相互作用ポテンシャルが満たすべき対称性が保証されない

という二つの問題が残った。一つ目の問題は, 人工ニューラルネットワークの入力は常に一定の次元となるため, 原子座標等を入力とする場合には, 原子数が一定のものしか扱えないことに起因する。つまり, N 原子系の第一原理計算結果を学習したニューラルネットワークポテンシャルは同じ N 原子系のシステムにしか適用が出来なくなる。二つ目の問題は, 相互作用ポテンシャルが満たすべき対称性(並進, 回転, 同種原子間の置換対称性)を人工ニューラルネットワークが有していないことである。例えば, 系に含まれる全原子の座標を回転させた場合に相互作用ポテンシャルは変化しないが, 原子座標を入力とする人工ニューラルネットワークポテンシャルはその保証がない。原理的には, 回転変換した座標に同じエネルギーを対応させた教師データを用意してこれら全てを学習させれば座標に対する回転不変性の実現できるが, 無限個の教師データが必要になるため現実的でない。これらの問題から人工ニューラルネットワークポテンシャルの適用は限られたものとなっていた。

初期人工ニューラルネットワークポテンシャルのこれらの問題点は2007年のBehler-Parrinelloの方法⁽¹⁾により解決され, 以後人工ニューラルネットワークポテンシャルは物理・化学・材料科学分野において広く適用されていくようになる。彼らは原子座標そのものではなく, 原子配置の特徴量を人工ニューラルネットワークの入力として, これらの問題を解決した(図1)。さらに, この定式化では, 全系のエネルギーは系内の各原子に付随した「原子エネルギー」に分割可能であることを仮定することによって, 教師データの系よりも大きな系の分子動力学シミュレーションを可能にした。さらに, Behler-Parrinelloの方法では, この「原子エネルギー」は近くの原子配置で決まるという仮定を置く。つまり, ある原子 i に注目した場合, 座標 $\mathbf{r}_i$ に存在する原子 i を中心とする適当な半径 R_c を持つ球内の周辺原子の相対的な位置情報 $\mathbf{R}_i = \{\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i | r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| \leq R_c\}$ から, 周辺原子の数によらない一定次元の記述子 $\mathbf{G}(\mathbf{R}_i)$ を作って人工ニューラルネットワークへの入力とし, 出力として原子 i の原子エネルギー $e(\mathbf{G}(\mathbf{R}_i))$ を得るとするのである。この操作を全原子に対しを行い, それらを合計することにより, 全エネルギーを表す人工ニューラルネットワークの出力 $E_{\text{ANN}} = \sum_i^N e(\mathbf{G}(\mathbf{R}_i))$ を得る。人工ニューラルネットワークのパラメーターは出力 E_{ANN} が第一原理計算エネルギー E_{DFT} と一致するように訓練される。さらに, 彼らは記述子の成分として「対称関数(symmetry function)」と名付けられた次の関数を提案した。

$$G_{i,\alpha}^R = G_i^R(\eta_{\alpha}, r_{s,\alpha}) = \sum_{i \neq j}^N e^{-\eta_{\alpha}(r_{ij}-r_{s,\alpha})} f_c(r_{ij})$$

$$G_{i,\beta}^A = G_i^A(\xi_{\beta}, \lambda_{\beta}, \eta'_{\beta})$$

$$= 2^{1-\xi_{\beta}} \sum_{j,k \neq i}^N (1 + \lambda_{\beta} \cos \theta_{ijk})^{\xi_{\beta}} e^{-\eta'_{\beta}(r_{ij}+r_{ik}+r_{jk})} f_c(r_{ij}) f_c(r_{ik}) f_c(r_{jk})$$

ここで $\cos \theta_{ijk} = \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik} / r_{ij} r_{ik}$, $f_c(r)$ は半径 R_c で滑らかにゼロ

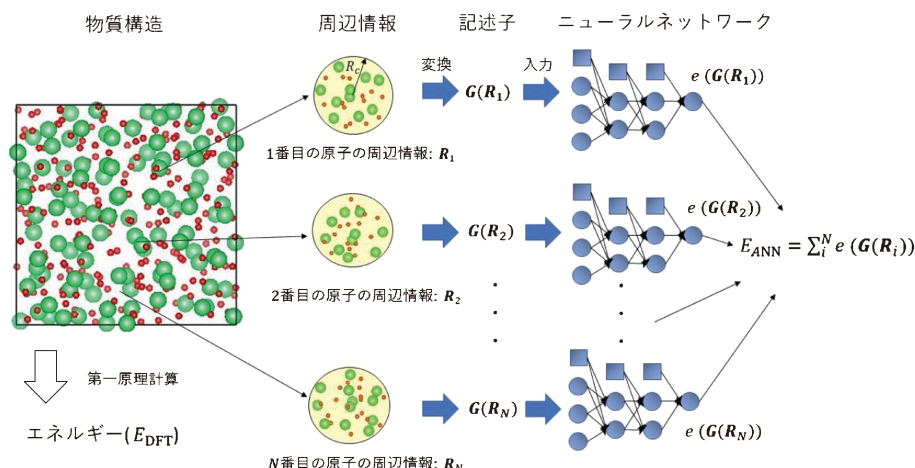


図1 Behler-Parrinello 型ニューラルネットワークポテンシャルの模式図。(オンラインカラー)

となる適当なカットオフ関数である. $\eta_\alpha, r_{s,\alpha}, \xi_\beta, \lambda_\beta, \eta'_\beta$ は周辺情報 $\mathbf{R}_i$ を記述子にエンコードする際のパラメーターで, 例えば, $G_{i,\alpha}^R$ は, 原子 i から距離 $r_{s,\alpha}$ 離れた位置の幅 $\sqrt{2/\eta_\alpha}$ 程度の領域に何個の原子が存在するか, という情報を表している. これらの関数を用いて, 記述子 $\mathbf{G}(\mathbf{R}_i) = (G_{i,1}^R \cdots G_{i,M_R}^R, G_{i,1}^A \cdots G_{i,M_A}^A)$ を構成する. 記述子の次元は $G_{i,\alpha}^R$ と $G_{i,\beta}^A$ のパラメーターの個数 M_R と M_A の和で決まり, 周辺原子の個数にはよらない. また, これらの対称関数は明らかに並進, 回転, 置換対称性を明確に満たしており, その結果, 原子エネルギーとその和で定義される全エネルギーもそれらの対称性を満たす事になる.

まとめると, Behler-Parrinello の方法では, 物質構造 $\{\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N\}$ が与えられた時に各原子を中心とした半径 R_C 内に存在する周辺原子の相対座標 $\{\mathbf{R}_1, \cdots, \mathbf{R}_N\}$ から配置を特徴づける記述子 $\{\mathbf{G}(\mathbf{R}_1), \cdots, \mathbf{G}(\mathbf{R}_N)\}$ を構成して人工ニューラルネットワークへ入力し, 出力として原子エネルギー $e(\mathbf{G}(\mathbf{R}_i))$ の総和として全エネルギー $E_{ANN} = \sum_i^N e(\mathbf{G}(\mathbf{R}_i))$ を得る, という仕組みになっている. 実際に E_{ANN} を第一原理エネルギー E_{DFT} にフィッティングさせる方法等, 手法の詳細はレビュー論文⁽⁹⁾を参照して頂きたい. Behler-Parrinello の方法は幾つかのオープンソフトウェアに実装されており⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾, ユーザーは学習アルゴリズム等, 機械学習に詳しくなくても計算を実施可能である. 実際に機械学習ポテンシャルを作成する際にユーザーが気にすべきことは,

1. 用意すべき第一原理データ(教師データ)
2. 対称関数のパラメーター($\eta_\alpha, r_{s,\alpha}, \xi_\beta, \lambda_\beta, \eta'_\beta$)の決定方法
3. 人工ニューラルネットワークのハイパーパラメーターである. 以下では, 著者らの酸化トリウムに対する高温物性研究の紹介と共に機械学習ポテンシャル作成の具体的な方法を述べる.

3. 機械学習分子動力学による酸化トリウムの高温物性評価

(1) 機械学習ポテンシャルの作成と評価

Behler-Parrinello 型のニューラルネットワーク (Behler-Parrinello type neural network, BPNN) の訓練に使用する第一原理教師データ作成には Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP)⁽¹²⁾⁽¹³⁾を用いた. また, BPNN の作成には n2p2⁽¹¹⁾を, 分子動力学法の実行には n2p2 のプラグインを入れた Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)⁽¹⁴⁾を用いた.

第一原理教師データには, 主に, 第一原理分子動力学計算により得られた構造, エネルギー, 原子間力を使用した. 教師データに関する重要な注意点は, 学習済み機械学習ポテンシャルを用いてシミュレーションを実施したい系の温度よりも高温の第一原理計算教師データをを用意することである. これは, 機械学習は内挿に対する信頼性は高いが, 外挿に対する信頼性は低いことに起因する. 高温の系は低温の系に比べてより多様な原子配置が実現するため, 高温の系の第一原理教師データを用いることにより, より広い範囲の記述子を学習でき, 学習済み機械学習ポテンシャルを用いるシミュレーションの構造の多くが内挿として計算が可能となるからである. 実際, 我々は 300 K から 5000 K まで第一原理分子動力学計算を実行し, 超高温の固体から液体までの構造を第一原理分子動力学計算データに含めた. しかし, 学習済み機械学習ポテンシャルを用いるシミュレーションにおいて教師データと大きく異なる構造が現れない保証はない. そのため, 一度作り上げた機械学習ポテンシャルに対して, 我々はアダプティブラーニング⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾と呼ばれる手法を用いて第一原理教師データの追加を行なって改めて学習し直し, 機械学習ポテンシャルをブラッシュアップした. この手法は, 異なる人工ニューラルネットワークの初期値もしくは微妙に異なる教師データを用いて二つの BPNN を作成し, ある構造に対し二つの BPNN の出力の差が大きければこの構造が教師データに

不足していると判断し、この構造を教師データに加え、再学習して性能を高めていく方法である。このように、最初の段階として高温系を含む第一原理分子動教師データを学習して機械学習ポテンシャルの概形を作り、アダプティブラーニングでブラッシュアップしていく方法は、少なくとも我々の経験の範囲内では非常に有効である。

次に、我々の研究⁽²⁾では、BPNNにおける対称関数のパラメーター($\eta_{\alpha}, r_{s,\alpha}, \xi_{\beta}, \lambda_{\beta}, \eta'_{\beta}$)について、過大な数のパラメーターを用意して記述子を作り、CUR分解⁽¹⁷⁾でその中から情報量が多い記述子を選別した。そして、ニューラルネットワークの構造は、隠れ層2層、各層のノード数は30とした。二酸化トリウムをバッキンガムポテンシャルで扱った場合、部分電荷を含めても11個の調整可能なパラメーターを持つだけであるが、今の場合BPNNは4000個以上のパラメーターを持つこととなる。隠れ層や各層のユニットの数を増やせばパラメーターの数が増え、人工ニューラルネットワークの表現力が上がる。しかし、上がったが故に教師データに過剰にフィッティングしてしまい、汎化性能が落ちてしまう「過学習」を引き起こす可能性が出てくる。そのため、隠れ層や各層のノード数を適切な数に調整する必要があるが、現状では、隠れ層や各層のノード数を決める方法はなく、決定のためには試行錯誤が必要である。

上記は、BPNNが第一原子計算結果を正確に再現するための条件について述べてきたが、実験に対するBPNNの精度の限界は第一原理手法自体の精度により規定される。そこで我々の研究では幾つかの交換相関汎関数を用いた複数のBPNNを作成し、実験データとの総合的な比較を行った⁽²⁾。具体的には、局所密度近似(local density approximation, LDA)⁽¹⁸⁾, PBEsol一般化勾配近似(generalized gradient approximation, GGA)交換相関汎関数⁽¹⁹⁾, また近年開発されたstrongly-constrained and approximately-normed (SCAN) meta-GGA交換相関汎関数⁽²⁰⁾の3つの交換相関汎関数を用いて教師データを作成した。本稿ではLDA, PBEsol, SCANを用いた第一原理教師データから作成したBPNNをそれぞれBPNN-LDA, BPNN-PBEsol, BPNN-SCANと呼ぶことにする。

作成したBPNNの第一原理教師データに対するエネルギー、および力の二乗平均平方根誤差は、3 meV/atom, 0.1 eV/Å以下となった。図2にBPNNの予測値と第一原理デ

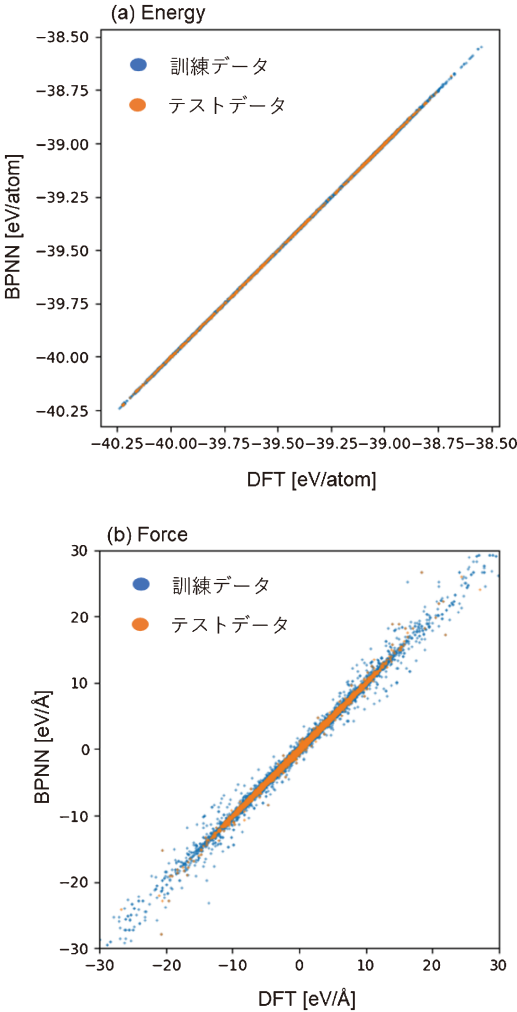


図2 第一原理計算(SCAN)とBPNN-SCANにより得られた(a)エネルギーと(b)力に対する散布図。教師データの90%を訓練データ、10%をテストデータとしている。(オンラインカラー)

ータの値の散布図を示したが、BPNNは第一原理計算結果を高い精度で再現していることが分かる。表1には作成したBPNNにより計算された絶対零度での酸化トリウムの基本的な物性値をまとめた。弾性定数に関しては多少の誤差がでるが、BPNNと第一原理計算は概ね良く一致した。また、BPNNは実験値の格子定数・弾性定数をよく再現していると言える。ただし、これらの物性値に関しては、経験的ポテ

表1 BPNNにより求めた格子定数と弾性定数。(*)は第一原理計算に対する誤差(%)である。

	B P N N - L D A	B P N N - P B E s o l	B P N N - S C A N	実 験
格 子 定 数 [Å]	5 . 5 2 9 (0 . 0 4)	5 . 5 7 6 (0 . 2 0)	5 . 6 1 0 (0 . 2 1)	5 . 5 9 2 [2 1]
C_{11} [G P a]	3 7 4 . 0 (3 . 0 1)	3 7 0 . 8 (0 . 5 9)	3 4 8 . 7 (7 . 9 7)	3 6 7 . 0 [2 2]
C_{12} [G P a]	1 4 2 . 2 (9 . 2 2)	1 2 2 . 7 (1 . 6 6)	1 2 4 . 2 (5 . 0 8)	1 0 6 . 0 [2 2]
C_{44} [G P a]	7 5 . 9 (7 . 4 4)	7 2 . 9 (8 . 4 3)	7 4 . 3 (1 1 . 2 3)	7 9 . 6 [2 2]

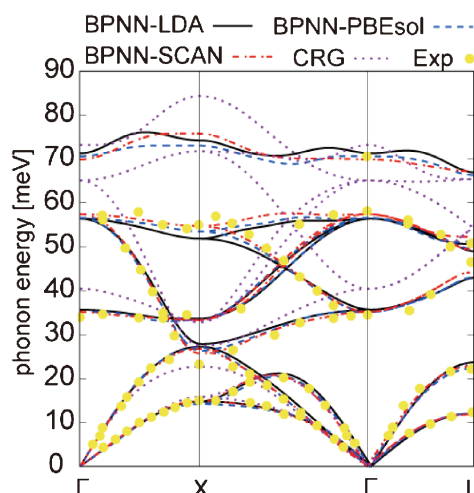


図3 BPNN, CRG ポテンシャルにより求めたフォノン分散曲線. Exp は非弾性中性子散乱の実験値⁽²³⁾. (オンラインカラー)

ンシャルでも良く実験を再現できることが分かっている. これは経験的ポテンシャルが主に格子定数・弾性定数の実験値に対し, 経験的ポテンシャルのパラメーターの最適化が行われていることに起因する⁽⁴⁾. 経験的ポテンシャルでは再現が難しい物性値の一つとしてフォノン分散関係が挙げられる.

図3にはBPNNと経験的ポテンシャル(CRGポテンシャル)⁽⁷⁾により計算されたフォノン分散を示した. BPNNは実験で得られたフォノン分散をほぼ完全に再現できているが, 経験的ポテンシャルでは高エネルギー領域で大きなズレが生じていることが分かる. このように, BPNNは経験的ポテンシャルでは再現が難しい物性値に関しても高精度な計算を可能とする.

(2) 機械学習分子動力学法による酸化トリウム的高温物性評価

ここまでBPNNの性能を第一原理計算, および実験との比較を通じて示した. BPNNを用いた機械分子動力学法の利点は, 第一原理計算並みの精度を保ちながら, 第一原理計算では不可能な大規模系での計算が可能になることである. 表2に日本原子力研究開発機構の大型計算機HPE SGI8600 (Intel Xeon Gold 6248R, 24 core, 3.0 GHz)の240コアを用いて機械分子動力学法を実行した際の1ステップあたりの計算時間を示した. 324原子での第一原理計算の結果と比べる

と, 機械学習分子動力学法は約数千倍高速であることが分かる. また, 第一原理計算では実用的な時間内に計算が実行できなかった数千原子の系でも機械学習分子動力学法では問題なく計算が実行できていることが分かる. 核燃料物質の物性においては高温での熱伝導, 相転移, 融解等の詳細情報の取得が, 原子炉の安全運転の観点から重要となるが, これらのシミュレーションは従来の第一原理計算では不可能なものである. 以下では酸化トリウム的高温での相転移, 融解現象に対し, 機械学習分子動力学法を用いた高精度シミュレーションの結果を紹介する.

まず, 酸化トリウムにおける高温での相転移現象に対する計算結果を紹介する. 図4(a)は2592原子のシステムサイズにおいて計算された原子の平均2乗変位(mean square displacement, MSD)を示している. 2000 Kではトリウム, 酸素共にMSDは一定値となり, 原子の拡散が起きていないことが分かる. 3300 Kの超高温では, トリウムのMSDは一定値となるが, 酸素のMSDが時間と共に大きく発達する. この時, 図4(b)に示したように, 酸素の原子位置が無秩序となり, 酸素のみが融解した様な振る舞いを示す. この現象は, 蛍石構造を持つ物質において融点より少し低い温度で起こることが知られており, 準融解現象と呼ばれている⁽²⁴⁾. 準融解現象はブリディク転移(Bredig transition)と呼ばれ,

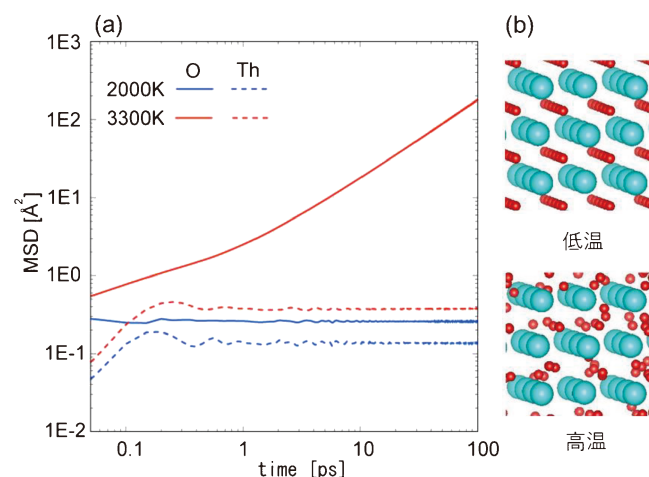


図4 (a) 機械学習分子動力学により求めた原子の平均2乗変位(mean square displacement, MSD). (b) 低温(2000 K)と高温(3300 K)での酸素原子の分布の模式図. (オンラインカラー)

表2 240CPU コアを使用した場合の, 第一原理分子動力学とBPNNを用いた機械学習分子動力学の1ステップあたりの計算時間. 日本原子力研究開発機構の大型計算機HPE SGI8600(Intel Xeon Gold 6248R, 24 core, 3.0 GHz)を使用.

原子数	96	324	2592	6144
LDA [s]	9.75	163.64	—	—
PBEsol [s]	9.45	156.62	—	—
SCAN [s]	22.69	720.00	—	—
BPNN-LDA [s]	0.09	0.17	0.78	1.67
BPNN-PBEsol [s]	0.07	0.14	0.66	1.43
BPNN-SCAN [s]	0.08	0.17	0.74	1.63

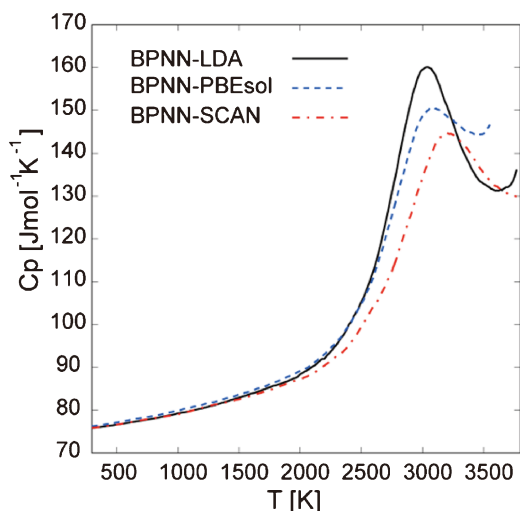


図5 機械学習分子動力学により計算された定圧比熱の温度依存性。(オンラインカラー)

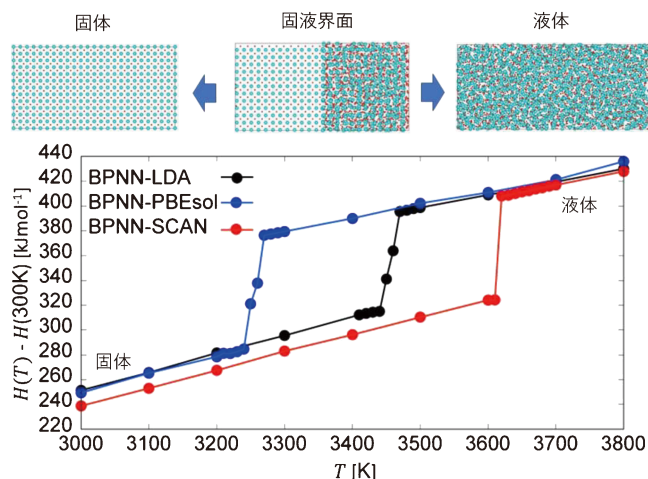


図6 上図は固液界面シミュレーションの模式図。下図は温度に対するエンタルピー変化。(オンラインカラー)

表3 比熱における λ 転移点温度と融点。

	BPNN-LDA	BPNN-PBEsol	BPNN-SCAN	実験
λ 転移点 [K]	3040	2980	3200	2950 [25] 3090 [26]
融点 [K]	3450 - 3460	3250 - 3260	3610 - 3620	3651 [25]

秩序・無秩序転移の一種であり、比熱異常として観測されることが知られている。図5に機械学習分子動力学法による定圧比熱の計算結果を示すが、高温において綺麗な λ 型のピークが現れていることが分かる。比熱計算は第一原理計算でもフォノン分散から計算することは可能であるが、適用範囲は低温に限られる。超高温での比熱異常の計算は、大規模分子動力学計算により初めて可能になるものである。また、機械学習分子動力学により求められた比熱のピーク温度は2980-3200 Kとなったが(表3参照)、これらの結果は実験による報告値、2950 K⁽²⁵⁾、3090 K⁽²⁶⁾をよく再現していると言える。

次に、核燃料物質の融解現象に関するシミュレーションを紹介する。図6の上図中心に示したような固体と液体が共存するような構造に対し機械学習分子動力学法を実行し、酸化トリウムの凝固・融解シミュレーションを行った。原子数は5184原子であり、シミュレーション時間は500ピコ秒である。このシミュレーションにより、図6上図に示したように、温度が低い場合は系全体が固化し、温度が高い場合は系全体が液化する挙動が計算可能であり、核燃料物質の凝固・融解における固液界面の移動速度などを求めることが可能になる。図6下図は様々な温度で計算したエンタルピーをプロットしたものである。エンタルピーがある温度で不連続にジャンプしており、この情報から融点や融解熱等を求めることができる。表3に機械学習分子動力学法により求めた融点の値と実験値⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾をまとめた。BPNN-SCANは実験値を

非常に良く再現しているが、BPNN-LDA、BPNN-PBEsolは過小評価した。特にBPNN-PBEsolは400 K程度と大きな過小評価となった。BPNN-LDAとBPNN-PBEsolが融点を過小評価した理由は、LDA交換相関汎関数やGGA交換相関汎関数は基本的に局所的な電子相関しか取り入れていないため、中距離の電子相関に起因する原子間引力分散力が大きく過小評価されたためであると考えられる。一方、SCAN meta-GGA交換相関汎関数は電子密度の高階微分の情報を含んでおり、中距離電子相関をある程度含んだ交換相関汎関数となっている。その結果、引力分散力が原子間に働き原子間の結合を強くするため、融点が過小評価されずに実験値を再現できたと考えられる。今回使用した交換相関汎関数の中ではSCANに基づくBPNN-SCANが、酸化トリウムの比較可能な実験データ全てに対し、総合的に優れた結果を示す結果した。二酸化トリウムの超高温物性の高精度シミュレーションにはBPNN-SCANが非常に有望であると言える。

最後に、第一原理計算の交換相関汎関数の性能検証について述べる。これまで、交換相関汎関数の性能評価は、格子定数・弾性定数・フォノン・凝縮エネルギー等を実験値と比較することにより行われてきた。これらの物理量は、第一原理計算が適用可能な小さな系で評価できるからである。しかし、これらの指標で交換相関汎関数の評価を行ったとしても、高温物性評価の性能までは保証されない。機械学習分子動力学は、これまで不可能だった、融点などの高温物性に対する交

本稿で紹介した研究⁽²⁾は二酸化トリウム(ThO_2)を扱ったが、重要な核燃料物質としては二酸化ウラン(UO_2)と二酸化プロトニウム(PuO_2)が存在する。詳しくは文献⁽²⁾を参照して頂きたいが、これらの物質では価電子の局在 f 電子に起因する強相関電子効果が強く現れ、複雑な磁性状態等が出現する。そのため、これらの物質に対しては、低温物性でさえ第一原理計算による評価が難しい課題となる。しかし、一旦、これら二酸化ウランや二酸化プロトニウムの第一原理計算による低温物性評価方法が確立されれば、その方法を用いて大量の教師データを作成し、それを学習した機械学習分子動力学法により、超高温物性の高精度評価が可能となると期待される。計算科学による超高温における核燃料の安全性評価は一步一步実現に近づいている。