

計算科学技術部会セッション

粒子シミュレーション技術は何をもたらすのか？ —課題と展望—

What can be achieved with particle simulation? -challenge and foresight-

(3) 第一原理原子・分子シミュレーションの現状と原子力分野での研究進展

(3) Current Status on First Principles Calculation and its Progress of Application on Nuclear Energy Field

*町田昌彦, 奥村雅彦, 中村博樹, 山口正剛

日本原子力研究開発機構

1. はじめに：素朴な粒子法（実存する原子・分子を正確に模擬する）

粒子を用いたシミュレーション手法、即ち粒子法には様々な流儀があるが、その原点は、物質が原子・分子という基本粒子から構成され、その運動を可能な限り正確に模擬すれば、物質のあらゆる性質を原理的に理解できると考えたことにある。実際、計算機の出現と共にその精神を具体的に示そうと様々な試みが実行に移された。その一連の成果として、実存する原子・分子を可能な限り正確に模擬する現在の分子動力学そして第一原理計算がある。分子動力学とは、対象とする原子・分子を点粒子(分子の場合：剛体系)としてモデル化し、それに対し働く力を決め、多数の原子・分子を系内に配置し、その運動を長時間追跡することで、それらが示す統計熱力学的な性質（即ち物質の性質）を計算機上に再現することである。しかし、原子・分子に対して働く力、即ち相互作用を事前に決めるに当たっては、相互作用のモデルが必要となり、そこに研究者による考え方や個性が反映される余地が残る一方、実験を再現するため、モデルのフィッティングを行う等、モデルの作り方の流儀が議論されてきた。但し、一旦決めたモデルが、様々な条件に適用可能かという点で課題がある。例えば、室温及びバルクな条件下では、実験を凡そ再現できるが、高温や気液界面等の異なる条件下では、モデルの適用限界を超えてしまうことがある。このような課題を解決するため、そもそも原子・分子間の力が電子に起因することに立ち返り、電子状態を計算することで相互作用を求めるというアイデア、即ち、第一原理分子動力学法が提案されてきた。現在、計算機の発達により、この究極の計算手法（原理的にモデルを必要としない）は、様々な系に適用されているが、計算対象は数 10～数 100 程度の原子・分子、計算時間は数 100ps 程度に留まる。しかし、分子動力学では理解できない化学反応や界面での動力学等の課題解決に極めて重要な役割を果たしつつある。

ここまで、原子・分子の運動という側面から研究進展を簡単にレビューしてきたが、上記の電子状態を計算できるという手法の魅力は、寧ろ物質の静的性質の理解（但し、線形応答理論により、静的な状態からの線形応答という考え方により、動的性質も一部計算可能である）が第一原理的に得られることにある。つまり、物質が示す性質は、主に構成原子・分子の元素とその構造に起因するが、それを、ほぼモデルやパラメータなしに計算できるという魅力である。この魅力を具体的に言い換えると、優れた第一原理計算ソフトウェアがあれば、鉄等の元素に着目することで、鉄やその化合物から構成される構造材料の機械的性質を議論できる一方、アクチナイド元素に対象を移せば、核燃料の物性を調べることができるという物質毎にモデル構築を必要としない普遍性という魅力である。

本講演では、この第一原理計算の原子力分野への適用例を示し、原子力の研究開発において欠かすことのできない物質材料の研究に対して、極めて重要な役割を果たしていることを紹介する。2. では、発表者らの研究グループにて実際の適用例として実施してきた、核燃料の高温物性への適用例、構造材料の機械的特性の理解への適用例、そして、土壌粘土鉱物に吸着した放射性セシウムの化学形態等の環境問題への適用例を紹介する。

*Masahiko Machida, Masahiko Okumura, Hiroki Nakamura, and Masatake Yamaguchi

Japan Atomic Energy Agency

2. 第一原理計算と原子力分野への適用

2-1. 核燃料の高温物性

MOX 燃料を始めとする酸化核燃料は、取り扱いの制限や高温での実験等の困難さにより、測定により詳細な物性を得ることが簡単ではない。従って、計算科学を利用し、測定された数少ない物性値を補間できれば、燃料開発やシビアアクシデント（極限環境時）の解析において、重要な役割を担うことが期待できる。特に燃料開発において重要となる熱物性値を、任意の条件下で計算可能となれば、その役割は極めて大きい。実際、これまでに分子動力学計算を用いた熱物性の評価が多数報告されてきた。しかし、通常の分子動力学計算では、原子間ポテンシャルを経験的に決めることが多く、定量的評価に際しては、当然の如く、ポテンシャル依存性が強く現れる。そこで発表者らは、第一原理計算を用いて核燃料の主要成分である二酸化アクチニドの熱物性値を評価する方法の開発を実施してきた。本予稿では、その成果として、比熱と熱伝導率の評価結果について簡単に紹介する。

酸化核燃料、即ち二酸化アクチニドの場合、熱物性（熱容量或いは比熱）を担っているのは主に結晶中の原子の安定点付近での振動（格子振動）である。この格子振動を第一原理計算で評価することにより、比熱を評価した。しかし、実際には二酸化アクチニドでは、格子比熱だけでなく、電子の励起による比熱（ショットキー比熱）も無視できない程大きく、ショットキー比熱も評価することで実験値を再現することに成功している (Fig. 1) [1]。但し、ショットキー比熱は分子動力学では評価不可能である一方、第一原理計算を用いると、どちらの成分も評価可能であり、各々の比熱成分のため、異なるモデルを設定する必要がない。

次に更に重要な熱物性値である熱伝導率の計算について紹介する。熱伝導率も比熱と同様に格子振動が中心的な役割を果たしているが、比熱と大きく異なるのは、非調和振動が重要であるという点である。非調和振動を第一原理計算を用いて評価するのは、計算負荷が大きく困難とされてきたが、近年の計算機の性能向上や計算技術の発展によって、現実的な時間内での計算が可能となってきた。そこで、二酸化アクチニドに対して第一原理計算による非調和振動の評価を行い、熱伝導率を求めた。その結果、二酸化トリウムと二酸化プルトニウムに対しては、実験値をほぼ再現することに成功したが、二酸化ウランに対しては、室温付近で熱伝導率を過大評価する結果となった[2]。これは、主に磁気モーメントと格子振動の相互作用の影響だと考えられるが、未だ解決法は見つかっておらず、課題が残っている。

以上、核燃料物質の数値計算による熱物性評価についての概略を報告したが、第一原理計算を採用することにより、実験値を精度良く再現可能とするケースが増えてきている。しかしながら、現実の燃料物質は、数種類のアクチニドが混合された MOX 燃料であったり、照射による欠陥があったり、これまで計算対象としてきたピュアな結晶とは大きく異なっている。このような現実的な核燃料の熱物性評価も試みられているが、まだ、十分信頼できる手法が確立されているとは言えない。今後も第一原理計算を基にした熱物性評価手法の開発を続け、より現実的な核燃料物質に適用できるようにすることを目指している。

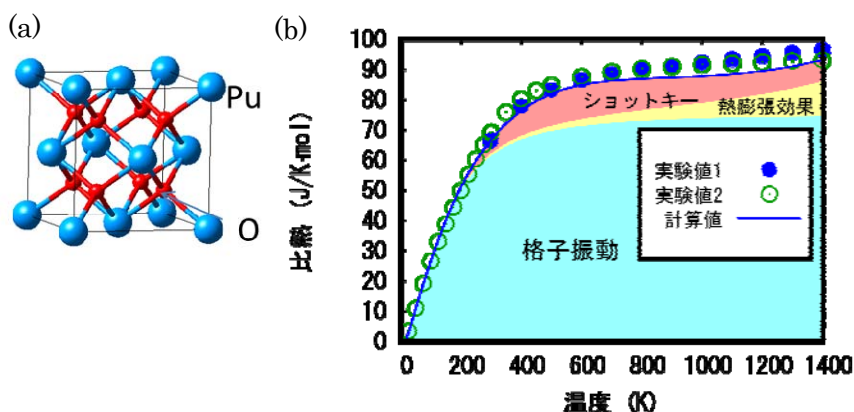


Fig. 1.(a) 二酸化プルトニウムの結晶構造と(b)比熱

参考文献

- [1] H. Nakamura, M. Machida, and M. Kato, J. Phys. Soc. Jpn. 84, 053602 (2015).
- [2] H. Nakamura and M. Machida (in Preparation).

2-2. 構造材料の機械的特性

原子炉圧力容器鋼には、不純物元素としてリン(P)などが含まれる。熱処理によりPが拡散し、結晶粒界に達すると、そこに留まり(トラップされ)、粒界偏析することが知られている。中性子照射下では生成した空孔や格子間原子などの格子欠陥を介したPの拡散によってもPは粒界に達し偏析する。Pの粒界偏析は粒界に沿った脆性的割れを促進し、延性脆性遷移温度(DBTT)の低下や破壊靱性値(K_{Ic})の低下をもたらす。この現象は粒界脆化と呼ばれ、オージェ電子分光による観察などから結晶粒界面の高々2~3原子層以内における不純物原子の偏析が巨視的な破壊を促進する現象であることが分かっている。しかし、その偏析元素がどのよう

に、またどれぐらい粒界の原子間結合力を低下させているのか、また、その低下が巨視的な破壊靱性値とどのように関連しているのかについては、よく分かっていない。しかし、最近の計算機能力の著しい向上や計算手法の進捗により、対称性の高い対応粒界に対しては、第一原理計算によって粒界の原子間結合力の強さすなわち凝集エネルギーを精度良く計算できるようになってきた。その計算結果から、粒界の凝集エネルギーの変化がマクロな破壊挙動(DBTTや K_{Ic})と非常によく相関していることが分かってきた。

Fig. 2にて示した粒界は、対称性が高いために比較的少ない原子数でモデリングできるが、エネルギーは高くランダム粒界に近いと考えられるbcc-Feの対称傾角粒界であり、破面は(111)面、 Σ 値は3である。この粒界の原子構造の中に、粒界を強化するとされるホウ素(B)、炭素(C)、また、粒界を脆化するとされるP、硫黄(S)原子を置換あるいは侵入させた状態を作り、粒界偏析状態を作成した。更に、その粒界が割れ、これらの原子が(111)破面に現れた状態を作り、両者のエネルギー差を計算した。このエネルギー差は、偏析元素が粒界の原子間凝集エネルギーをどのぐらい低下させるかの指標(脆化エネルギー $-\Delta 2\gamma_{int}$)となっている。そのエネルギーを、高純度鉄から得られた粒界破壊のDBTT変化と比較すると(Fig. 3)、両者には非常によく相関が得られた[3]。

更に、同様の計算をアンチモン(Sb)、スズ(Sn)に対しても行い、Ni-Cr鋼のSb、Sn、P偏析による K_{Ic} 低下のデータを解析した(Fig. 4)。その結果、 K_{Ic} の低下は、偏析被覆率から推定される粒界凝集エネルギー低下とよく相関していること、ある一定の粒界凝集エネルギーが巨視的に観察される粒界破壊の閾値となっており、それ以下に粒界凝集エネルギーが低下することで、Sb、Sn、Pの元素の違いにかかわらず、粒界破壊が始まること等が分かった[4]。

以上、第一原理計算によって精度良く計算可能な粒界凝集エネルギーが、構造材料の粒界破壊における支配要因の一つであることが明らかになってきた。破壊のもう一つの大きな支配要因である転位挙動に対する溶質原子の影響も、徐々に第一原理からの計算が可能になってきており、その進展が期待される。

参考文献

- [3] 山口正剛, ふえらむ 15(2010)755-761.
- [4] 山口正剛, まてりあ 54(2015)110-117.

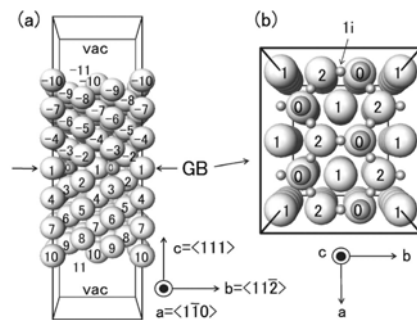


Fig. 2: bcc Fe $\Sigma 3(111)$ 対称傾角粒界の原子モデリング。

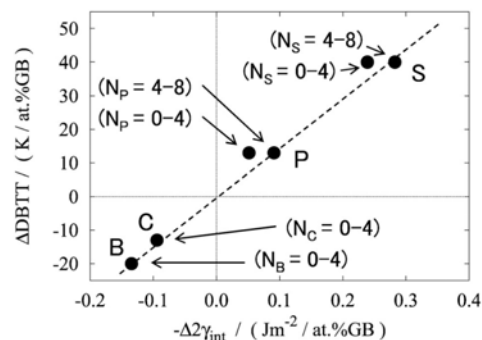


Fig. 3: 高純度鉄のDBTT変化とB, C, P, S偏析による粒界凝集エネルギー変化($\Delta 2\gamma_{int}$)。

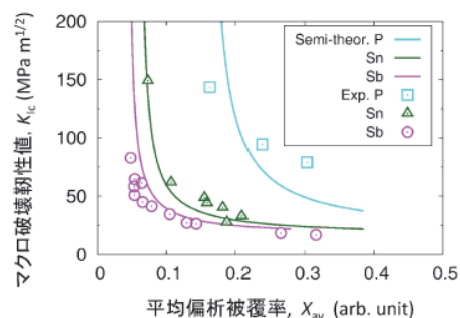


Fig. 4: Ni-Cr鋼の K_{Ic} 低下の実験データ(Exp.)と、粒界凝集エネルギー低下から推定される半理論曲線(Semi-theor.)

2-3. 放射性セシウム環境中での化学状態

2011年3月11日の東北地方太平洋沖地震及び津波に起因する東京電力福島第一原子力発電所事故により放射性元素が環境中に放出された。中でも、放射性セシウムは表層土壌に強く吸着し、長期間、地表に放射線源として留まるため、住民の長期に渡る被ばくや避難の原因となってきた。そこで、政府・自治体等は大規模な除染を行い、その結果、多くの地域で空間線量率は減少し、一部住民は帰還するに至った。しかし、この大規模除染によって大量の除染除去土壌が発生し、その保管が国民に大きな負担を与える問題となっている。この問題を解決するためには、除染除去土壌から放射性セシウムを取り除き、保管の必要がある汚染土壌の容積を減らすことが必要であるが、十分に効率的かつ経済的な方法は未だ開発されていないと判断されている。その理由は、放射性セシウムの土壌による吸着現象のメカニズムが分からず、科学的評価ができない上、科学的知見に基づく工学技術の最適化も不可能であり、凡そ手探りの状態での技術開発が先行しているためである。この事態の打開を図るため、発表者らは第一原理計算手法を用いて、その吸着メカニズム、即ち吸着した化学形態の謎を探ってきた。

これまでの研究により、土壌中の風化雲母粘土鉱物がセシウムを強く吸着していることが知られており、Fig.5のような風化雲母粘土鉱物のモデルを構築した[5]。このモデルに対し、第一原理計算手法にてセシウムの吸着エネルギーを評価した結果、雲母粘土鉱物が風化してできる楔状の構造(Fig.5:左上図)がセシウム吸着に本質的な役割を果たすことが分かった。また、そのメカニズムは次のように解釈できることが分かった(Fig.5:右図)。セシウムイオンは元々、雲母粘土鉱物に入っているカリウムイオンと交換し、雲母粘土鉱物に吸着されるが、セシウムはカリウムよりもイオン半径が大きいため、層間の狭い未風化の粘土鉱物に入ってもエネルギー的に不安定になってしまう。一方で、風化した粘土鉱物に存在する楔状の構造は、セシウムイオンの半径にちょうど良い層間距離の部分が存在するためセシウムを安定に吸着できる。これは、粘土鉱物におけるセシウム吸着様態を明らかにしたものであり、除染除去土壌の減容技術開発の基礎的知見として重要な結果であると考えられる。講演では、時間が許せば粘土鉱物によるセシウム吸着関連の他の研究結果についても報告する[6, 7]。

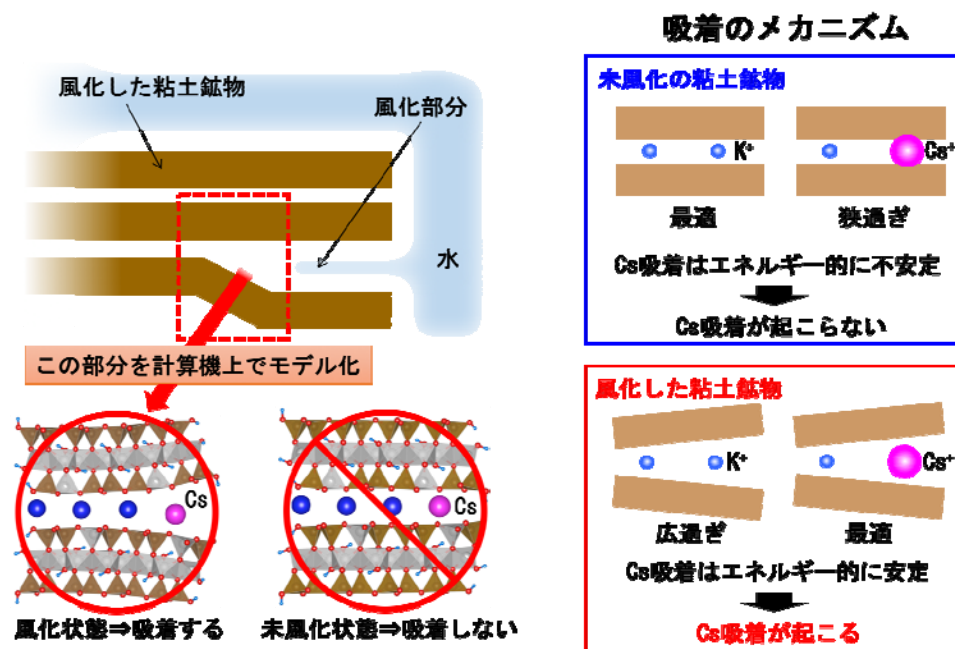


Fig.5. 風化した粘土鉱物によるセシウム吸着シミュレーション： 粘土鉱物の風化部分(左上図)に着目し、モデルを構築して第一原理計算法によって吸着エネルギーを評価した(左下図)。その結果、風化状態以外では、セシウムを吸着しないことが分かった(右図)。

参考文献

- [5] M. Okumura, H. Nakamura, and M. Machida, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 033802 (2013).
- [6] M. Okumura, H. Nakamura, and M. Machida, Clay Sci. **18**, 53 (2014).
- [7] M. Okumura *et al.*, AIP Adv. **7**, 055211 (2017).

3. まとめ

以上、第一原理計算手法を適用し得られた成果について手短に紹介したが、粒子法という観点から考えると、粒子を原子・分子という物質の最小構成単位（実際は更に最小単位の素粒子があるが、それらは核反応以外では殆ど物質の性質に寄与しない）とすると、その相互作用は、電子の状態、即ち、電子の波動関数を求めることで計算可能という概念の上に第一原理計算は成立していることが分かる。このような素朴だが直接的な科学の進展が、膨大な時間をかけ、多くの科学者により進展してきたことに思いを馳せつつ、原子力分野への適用例の成果と今後の進展を考えると、第一原理計算の長所と短所が浮かび上がる。長所は、上に記してきたように、その計算手法の普遍性であり、適用領域が極めて広いということである。しかし、第一原理計算といえども、近似計算手法を用いており、その近似による限界を理解し、その適用範囲を更に広げる努力が必要である。最近になり、認識されてきたことだが、従来の第一原理計算はそもそも、ファンデルワールス力の重要な一種である分散力を全く記述できないことが知られていたが、その事実を明確に認識していた利用者は多くない。その力による物性への寄与は、計算から完全に抜け落ちていたが、全く気にせず利用されてきたのである。しかし、今は、その補正手法が多数開発されているが、このような問題は、人々が精度を高める欲求を募らせれば、次々と今後も顕在化していくことが想定できる。正に技術や社会の成熟とも発生する課題と同じ構図である。その一方、扱える系の空間的大きさと時間的長さが特に限定的であることにも注意する必要がある。その限界を深く認識しつつ、適用範囲を更にメゾ、マクロの物性や物質特性の理解へと広げる可能性を追求すべきである。その方向性の最近の興味深い挑戦として、AIを用い、第一原理分子動力学を実施することで、原子・分子間に働く相互作用の特徴を記憶させ、大規模な分子動力学計算へと系の時空間スケールを拡大させるという方向性がある。これまでは、人間が相互作用を深い物理的洞察や豊かな知見によりモデルを構築してきたが、第一原理分子動力学を計算機上で実施することで、AIがその得られた膨大なデータを基に、その特徴量を自動的に把握し、相互作用モデルを作り、高次レベルの計算手法に渡すという考え方である。このような挑戦は、これまで問題となってきたシミュレーション手法のマルチスケール化・高次化という課題に一石を投じるかもしれないという期待を記し、本予稿を閉じることとする。