

# 機械学習分子シミュレーションを用いた、 準結晶における高次元性の解析

原子力機構システム計算科学センター 永井佑紀

# 自己紹介

## 経歴

2005: 北海道大学工学部応用物理学科卒業

2010: 博士（理学）東京大学（指導教官：加藤雄介氏）

2010-2019 日本原子力研究開発機構 常勤研究員

2016-2017 米国マサチューセッツ工科大学客員研究員@ボストン

2018-2023 理研革新知能統合研究センター (AIP)客員研究員

2019- 日本原子力研究開発機構 副主任研究員

永井佑紀

物性理論（主に超伝導）

**機械学習と物理学**



“物理学者、機械学習を使う —機械学習・深層学習の物理学への応用—”  
朝倉書店(2019/10)

第5章”自己学習モンテカルロ法”

2020- ディープラーニングと物理学 オンライン 世話人

物性理論×機械学習

材料科学×機械学習

精度が保証された機械学習：自己学習ハイブリッドモンテカルロ法の開発etc

## 専門分野

# 今日のお話

## 2部構成

- 機械学習分子シミュレーションの最近の進展について
- 準結晶の高次元性について

Yuki Nagai, Yutaka Iwasaki, Koichi Kitahara, Yoshiki Takagiwa, Kaoru Kimura, Motoyuki Shiga,  
“Atomic diffusion due to hyperatomic fluctuation for quasicrystals”, arXiv:2302.14441

# 今日のお話

## 機械学習分子シミュレーション

入力：連続的な3次元空間上に配置された原子集団

出力：エネルギー（スカラー）、力（ベクトル）、ビリアル（テンソル）

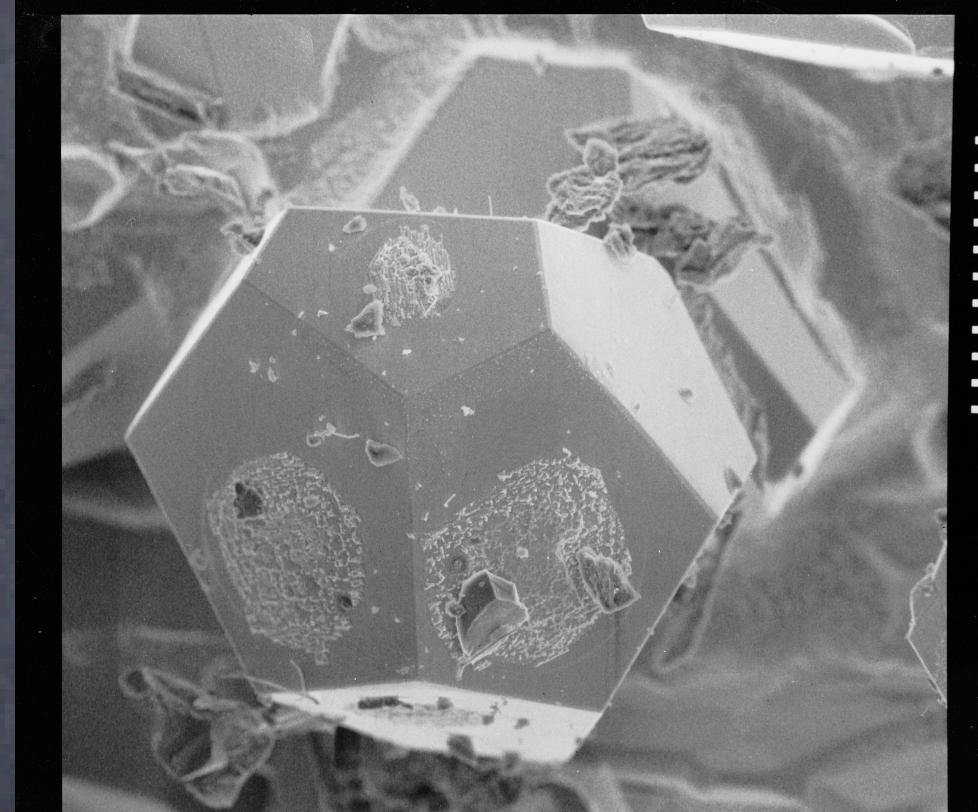
1. シミュレーションがしたいので「可能な限り高速に」実行
2. シミュレーションが破綻しないように「可能な限り精度良い」あるいは「間違いを検出する」必要がある
3. 3次元連続空間の情報を入力にするため、「ただ機械学習分野の手法（画像認識とか）を応用するだけ」では解けない

需要が特大！

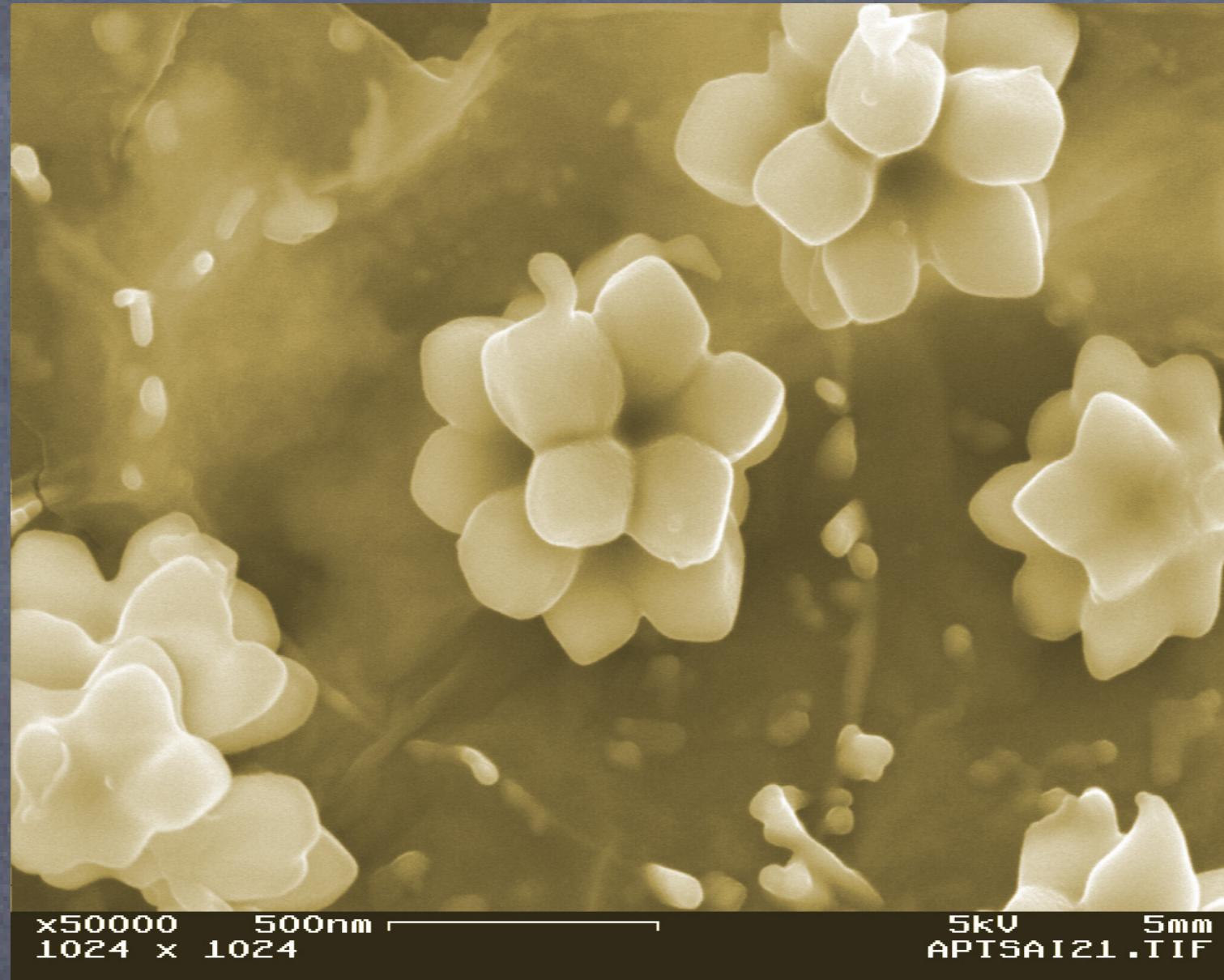
材料、創薬、シミュレーションでわかると大幅なコスト削減ができるため、企業も注目

機械学習としても面白く、物理学としても面白い領域

## 準結晶



Al-Cu-Fe



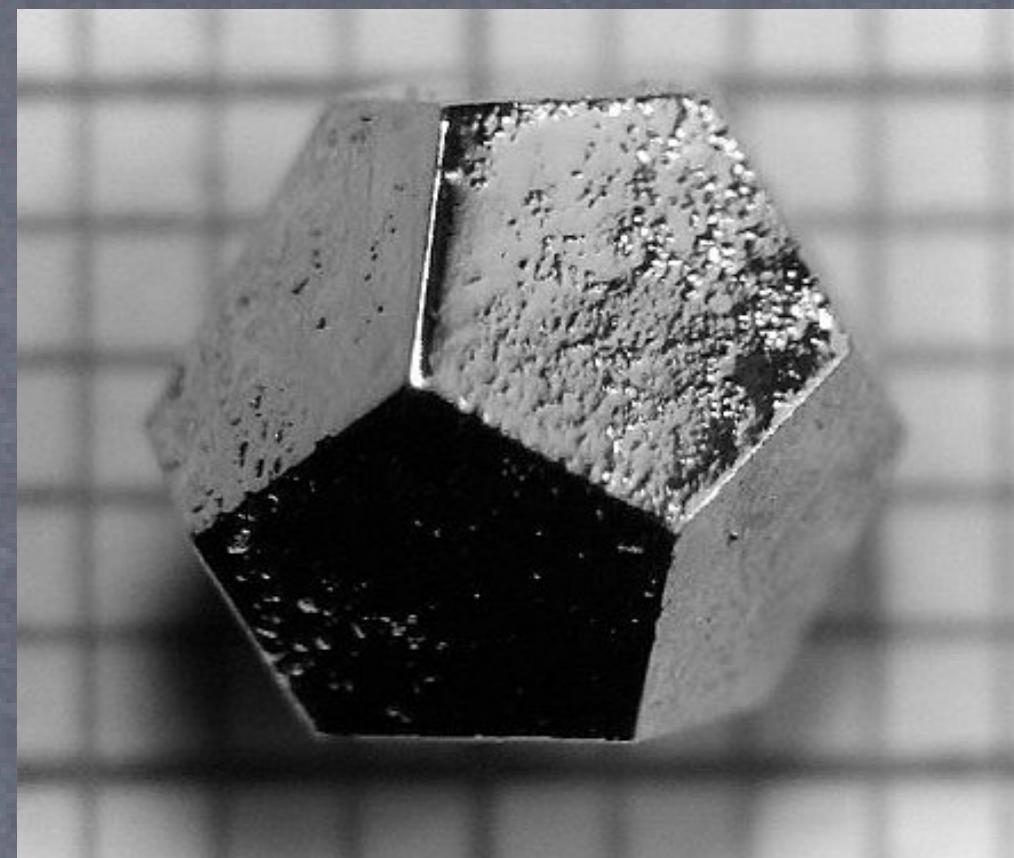
[http://shinbun.fan-miyagi.jp/article/article\\_20120223.php](http://shinbun.fan-miyagi.jp/article/article_20120223.php)

並進対称性がない！

高次元空間(5,6次元)の超格子を3次元空間に「切り出した」と思えば理解できる

この高次元性は実験で検出できるもの？ただの理論？

## 今日のお話



Ho-Mg-Zn

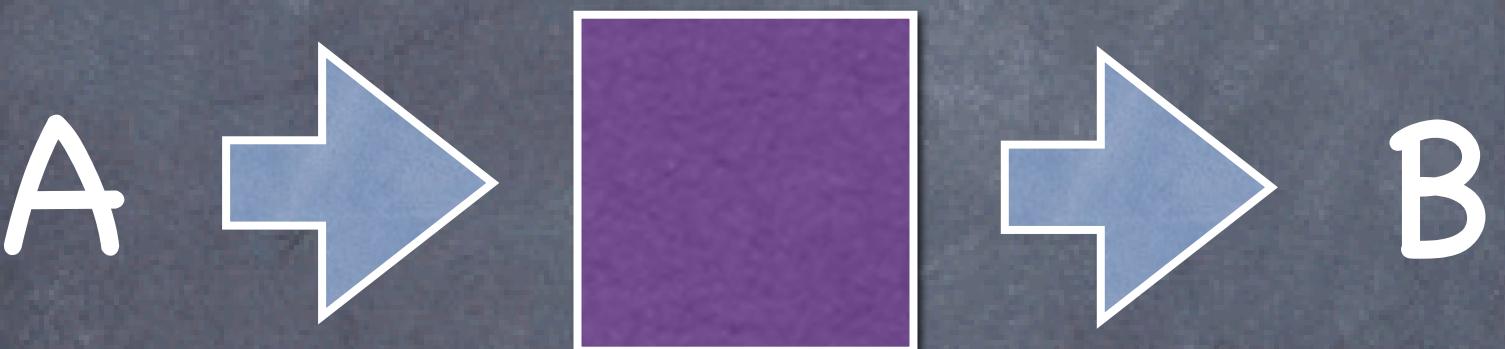
# 機械学習分子シミュレーションの 最近の進展について

# 機械学習をどう使うか

## 機械学習を何に使うか？

猫画像判別、自動運転、囲碁、自動お絵描きetc

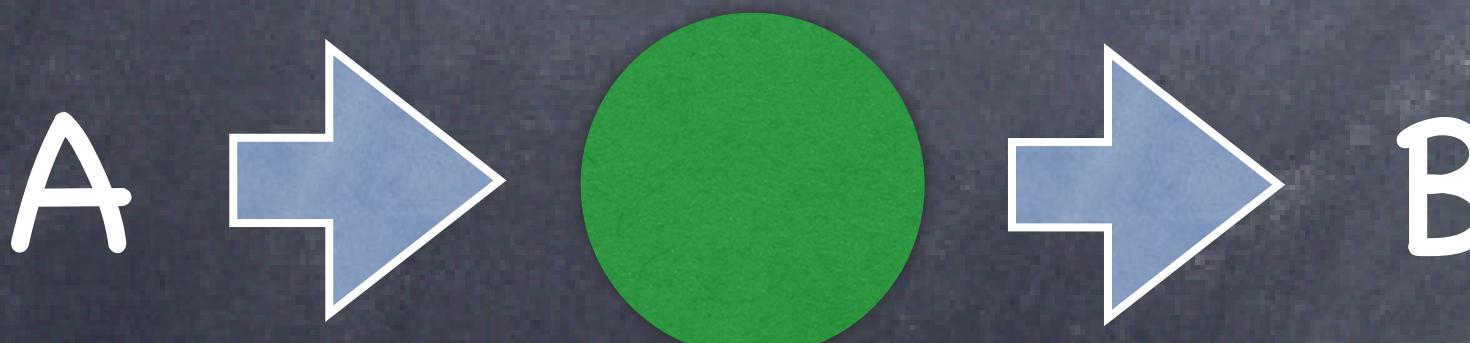
何かを判断したり、推測したりを機械が行う -> 代わりにやってもらう



:人間には定式化できない何か

## シミュレーションに機械学習を使うには？

これまで計算が大変だった部分を機械が行う



定式化済みだけど計算コスト大



計算コストの軽い機械

シミュレーションの高速化に機械学習を用いる

# 量子力学と物質

我々は量子力学を知っている

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = E\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$$

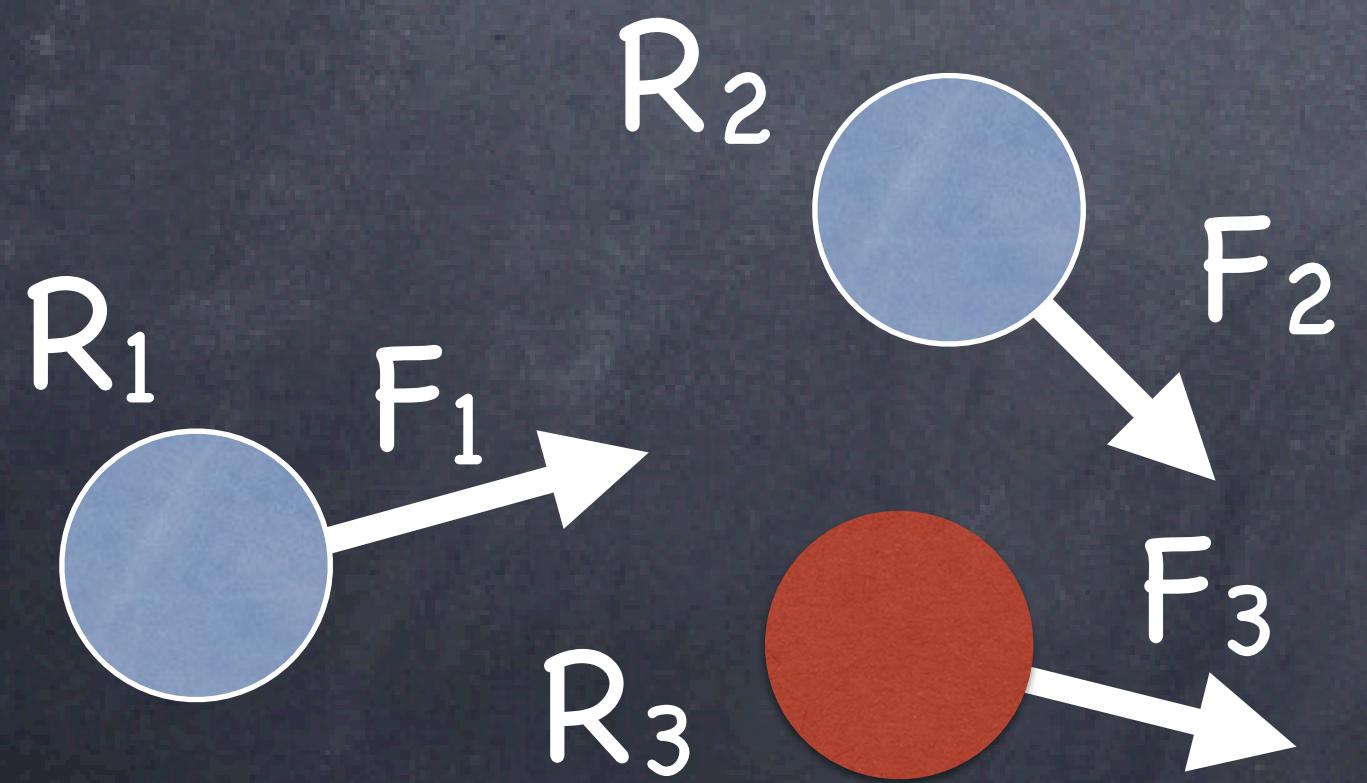
注：時間依存がない場合

電子位置 $r$ と原子核の位置 $R$ に関する多体のシュレーディンガーアルゴリズムを知っている

これが解ければ物質に関する殆どのことことがわかる（はず）

密度汎関数理論の登場(1998年ノーベル化学賞Walter Kohn)によって

$E^{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M}$  は計算できるようになった (原子核位置 $R$ を固定し電子の量子性を考慮)



**あらゆるものは原子からできている**

固体、液体、気体、電池、生体、創薬、ウイルスetc.  
計算ができればなんでもシミュレーションできる?

-> 計算が重たい!

# 分子動力学法と時間スケール

ニュートンの運動方程式を解く：時間刻みを十分に細かくなければならぬ  
通常1fsくらいのステップが必要

原子や分子の移動

格子振動

原子集団 タンパク質？生命？

---

fs	ps	ns	$\mu$ s	ms	s	mins
$10^{-15}$	$10^{-12}$	$10^{-9}$	$10^{-6}$	$10^{-3}$	$10^0$	

第一原理計算 -> 精度の良いエネルギーの評価が可能

密度汎関数理論(DFT)

各時刻ごとにDFT計算を行えば、精度の良い力が計算できる

100万( $10^6$ )ステップでやっと1ナノ秒

さらに、原子数Nの3乗に比例して計算コストが増える

ニューラルネットに置き換えよう

# 問題を整理してみる

やりたいこと

N個の原子の座標( $R_1, R_2, \dots$ )

3N個の数字

条件：

Nが変化しても使える必要がある

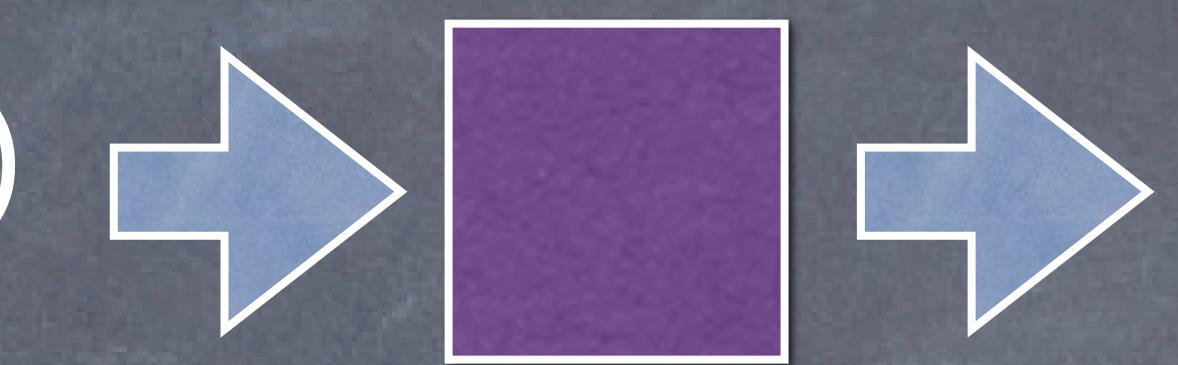
N=100で学習してN=10000でシミュレーションとかしたい

学習データのコストが重いため、なるべく少ない訓練データで学習したい

系の”物理的性質”を捉えることでデータ量を削減したい

推論の計算コストもなるべく抑えたい (100万回以上推論したい)

どのような機械学習であれば対応できるか？

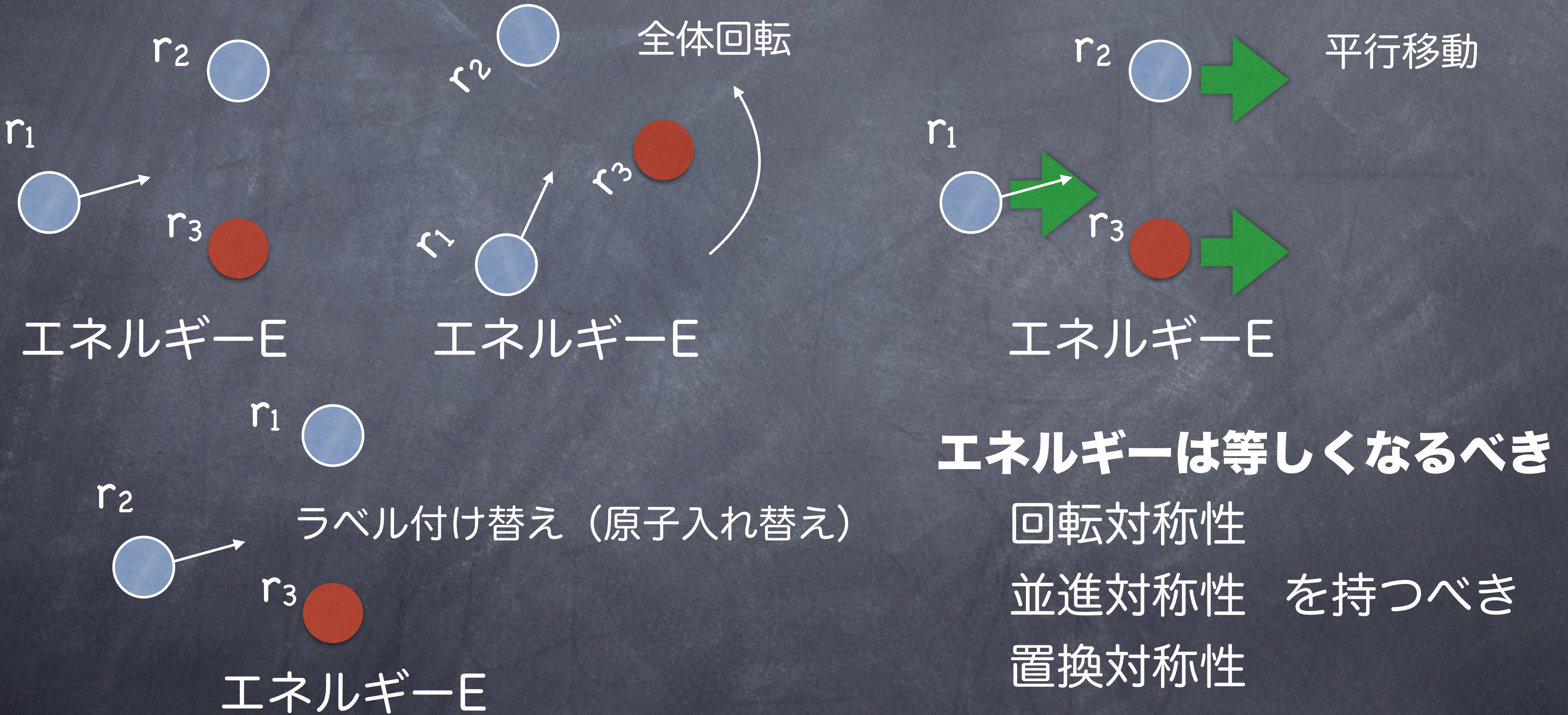


エネルギー

その微分

$$F_i = \frac{\partial E(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)}{\partial R_i}$$

# どのようなニューラルネットワークが必要か



# いくつかの方針

## エネルギーは等しくなるべき

回転対称性

並進対称性 をいつ満たすか、に自由度がある → 不変性と同変性

置換対称性

例：3次元ベクトルデータ $\{R_i\}$ があるとして

全体を並進させて得られるベクトルデータ $\{R'\} = T(\{R\})$  を用意する

$E(\{R\}) = E(\{R'\})$  であるべき

不变性: 入力が変換に対して不变

$f(g(x)) = f(x) \rightarrow E(f(g(x))) = E(f(x))$  は常に満たす

同変性: 入力の変換に応じて出力が変換される

$f(g(x)) = g'(f(x)) \rightarrow E(f(g(x))) = E(g'(f(x)))$  を満たすように設計する

# 不变ニューラルネットと同変ニューラルネット

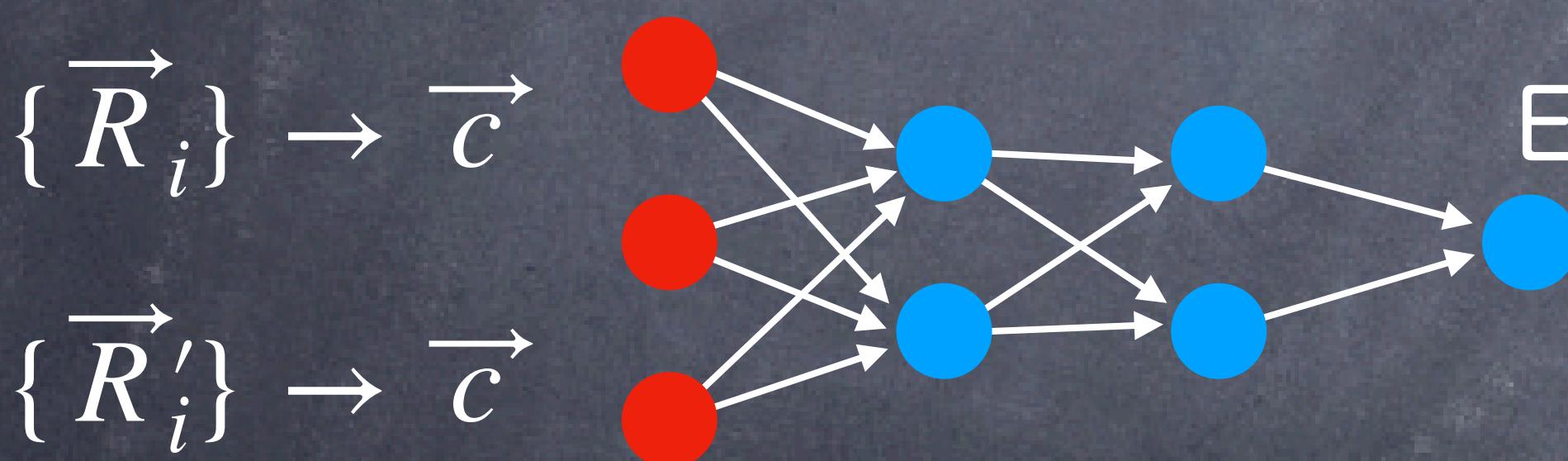
不变性: 入力が変換に対して不变

$$f(g(x)) = f(x) \rightarrow E(f(g(x))) = E(f(x)) \text{ は常に満たす}$$

同変性: 入力の変換に応じて出力が変換される

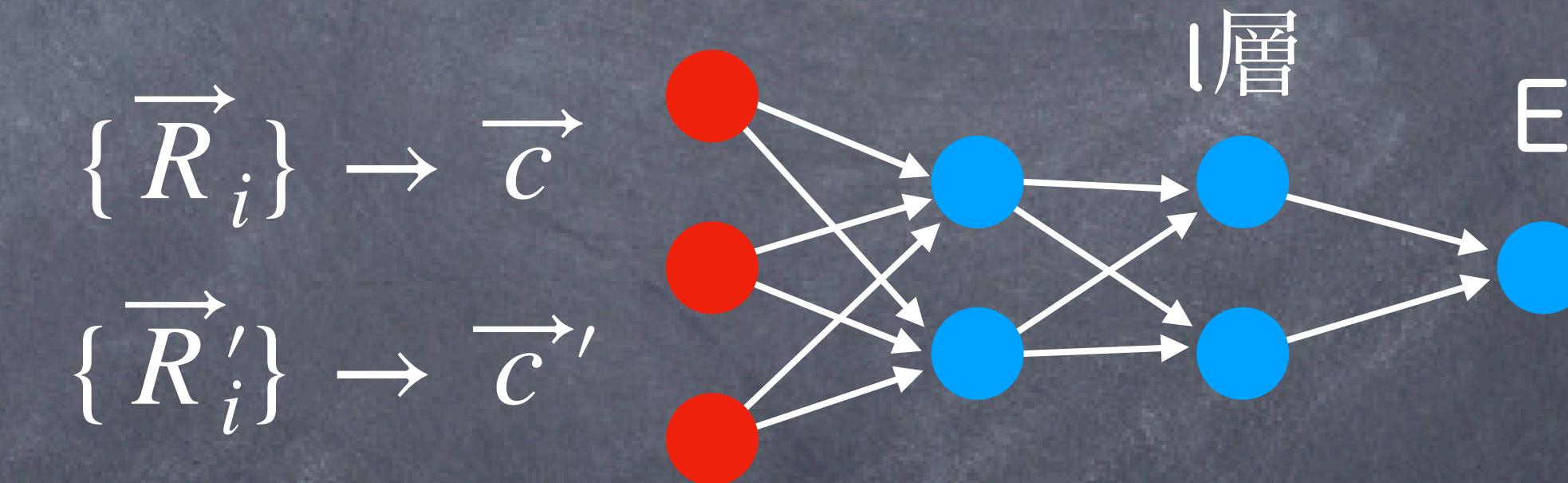
$$f(g(x)) = g'(f(x)) \rightarrow E(f(g(x))) = E(g'(f(x))) \text{ を満たすように設計する (最終層は不变となる)}$$

不变ニューラルネット



同じcになる  
->インプットが対称性を持つ

同変ニューラルネット



$\vec{x}_l(\vec{c}) = g'(\vec{x}_l(\vec{c}'))$  各層で変換によって互いに移れる  
->ネットワークが対称性を持つ

例: 置み込みニューラルネットワーク

# 不变ニューラルネットと同変ニューラルネット

機械学習分子動力学分野での動向

不变ニューラルネット

->インプットが対称性を持つ

2007年に登場

“Generalized Neural-Network Representation of High-Dimensional Potential-Energy Surfaces”, J. Behler and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **98**, 146401 (2007)

どのようにインプットを作るかで沢山の手法が作られている

同変ニューラルネット

->ネットワークが対称性を持つ

回転対称性 ベクトルの長さを変えない変換

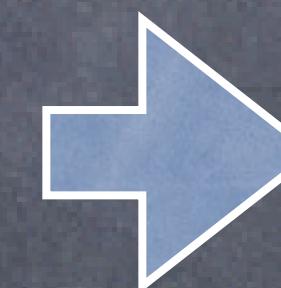
並進対称性 ->3次元の等長変換に対して同変

置換対称性  $E(3)$  equivariance が必要

->  $E(n)$  equivariant Graph Neural Network

arXiv:2102.09844

グラフニューラルネットがいい？



グラフニューラルネット

$E(3)$ -equivariant graph neural networks for data-efficient and accurate interatomic potentials

Batzner et al., Nature Communications, 13, 2453 (2022)

Transformers

TorchMD-NET: Equivariant Transformers for Neural Network based Molecular Potentials

Philipp Thölke, Gianni De Fabritiis, arXiv:2202.02541

非常にさまざまな手法が登場している

# 群雄割拠時代？それとも統一？

Musaelian et al., Nature Communications 14, 579 (2023)

**Table 1 | MAE on the revised MD-17 dataset for energies and force components, in units of [meV] and [meV/Å], respectively**

Molecule		FCHL19 <sup>13, 43</sup>	UNiTE <sup>26</sup>	GAP <sup>6</sup>	ANI-pretrained <sup>48, 49</sup>	ANI-random <sup>48, 49</sup>	ACE <sup>12</sup>	GemNet-(T/Q) <sup>76</sup>	NequIP (l=3) <sup>15</sup>	Allegro
Aspirin	Energy	6.2	2.4	17.7	16.6	25.4	6.1	-	<b>2.3</b>	<b>2.3</b>
	Forces	20.9	7.6	44.9	40.6	75.0	17.9	9.5	8.2	<b>7.3</b>
Azobenzene	Energy	2.8	1.1	8.5	15.9	19.0	3.6	-	<b>0.7</b>	1.2
	Forces	10.8	4.2	24.5	35.4	52.1	10.9	-	2.9	<b>2.6</b>
Benzene	Energy	0.3	0.07	0.75	3.3	3.4	<b>0.04</b>	-	<b>0.04</b>	0.3
	Forces	2.6	0.73	6.0	10.0	17.5	0.5	0.5	0.3	<b>0.2</b>
Ethanol	Energy	0.9	0.62	3.5	2.5	7.7	1.2	-	<b>0.4</b>	<b>0.4</b>
	Forces	6.2	3.7	18.1	13.4	45.6	7.3	3.6	2.8	<b>2.1</b>
Malonaldehyde	Energy	1.5	1.1	4.8	4.6	9.4	1.7	-	0.8	<b>0.6</b>
	Forces	10.2	6.6	26.4	24.5	52.4	11.1	6.6	5.1	<b>3.6</b>
Naphthalene	Energy	1.2	0.46	3.8	11.3	16.0	0.9	-	<b>0.2</b>	0.5
	Forces	6.5	2.6	16.5	29.2	52.2	5.1	1.9	1.3	<b>0.9</b>
Paracetamol	Energy	2.9	1.9	8.5	11.5	18.2	4.0	-	<b>1.4</b>	1.5
	Forces	12.2	7.1	28.9	30.4	63.3	12.7	-	5.9	<b>4.9</b>
Salicylic acid	Energy	1.8	0.73	5.6	9.2	13.5	1.8	-	<b>0.7</b>	0.9
	Forces	9.5	3.8	24.7	29.7	52.0	9.3	5.3	4.0	<b>2.9</b>
Toluene	Energy	1.6	0.45	4.0	7.7	12.6	1.1	-	<b>0.3</b>	0.4
	Forces	8.8	2.5	17.8	24.3	52.9	6.5	2.2	<b>1.6</b>	1.8
Uracil	Energy	0.6	0.58	3.0	5.1	8.3	1.1	-	<b>0.4</b>	0.6
	Forces	4.2	3.8	17.6	21.4	44.1	6.6	3.8	3.1	<b>1.8</b>

Results for GAP, ANI, and ACE as reported in ref. <sup>24</sup>. Best results are marked in bold. ANI-pretrained refers to a version of ANI that was pretrained on 8.9 million structures and fine-tuned on the revMD-17 dataset, ANI-random refers to a randomly initialized model trained from scratch.

**Table 3 | Comparison of models on the QM9 dataset, measured by the MAE in units of [meV]**

Model	<b>U<sub>0</sub></b>	<b>U</b>	<b>H</b>	<b>G</b>
Schnet <sup>25</sup>	14	19	14	14
DimeNet++ <sup>77</sup>	6.3	6.3	6.5	7.6
Cormorant <sup>23</sup>	22	21	21	20
LieConv <sup>78</sup>	19	19	24	22
L1Net <sup>79</sup>	13.5	13.8	14.4	14.0
SphereNet <sup>80</sup>	6.3	7.3	6.4	8.0
EGNN <sup>40</sup>	11	12	12	12
ET <sup>38</sup>	6.2	6.3	6.5	7.6
NoisyNodes <sup>81</sup>	7.3	7.6	7.4	8.3
PaiNN <sup>27</sup>	5.9	5.7	6.0	7.4
Allegro, 1 layer	5.7 (0.3)	5.3	5.3	6.6
Allegro, 3 layers	<b>4.7</b> (0.2)	<b>4.4</b>	<b>4.4</b>	<b>5.7</b>

Allegro outperforms all existing atom-centered message-passing and transformer-based models, in particular even with a single layer. Best methods are shown in bold.

非常に沢山の手法（公開パッケージ）が提案されている

# 群雄割拠時代？それとも統一？

最新の有望そうなパッケージをいくつか紹介（注：自分が試したわけではない）

## Allegro

### Learning Local Equivariant Representations for Large-Scale Atomistic Dynamics

Musaelian et al., Nature Communications 14, 579 (2023)



**Table 4 | Simulation times obtainable in [ns/day] and time required per atom per step in [microseconds] for varying number of atoms and computational resources**

Material	Number of atoms	Number of GPUs	Speed in ns/day	Microseconds/(atom · step)
$\text{Li}_3\text{PO}_4$	192	1	32.391	27.785
$\text{Li}_3\text{PO}_4$	421,824	1	0.518	0.552
$\text{Li}_3\text{PO}_4$	421,824	2	1.006	0.284
$\text{Li}_3\text{PO}_4$	421,824	4	1.994	0.143
$\text{Li}_3\text{PO}_4$	421,824	8	3.810	0.075
$\text{Li}_3\text{PO}_4$	421,824	16	6.974	0.041
$\text{Li}_3\text{PO}_4$	421,824	32	11.530	0.025
$\text{Li}_3\text{PO}_4$	421,824	64	15.515	0.018
$\text{Li}_3\text{PO}_4$	50,331,648	128	0.274	0.013
Ag	71	1	90.190	67.463
Ag	1,022,400	1	1.461	0.289
Ag	1,022,400	2	2.648	0.160
Ag	1,022,400	4	5.319	0.079
Ag	1,022,400	8	10.180	0.042
Ag	1,022,400	16	18.812	0.022
Ag	1,022,400	32	28.156	0.015
Ag	1,022,400	64	43.438	0.010
Ag	1,022,400	128	49.395	0.009
Ag	100,640,512	128	1.539	0.003

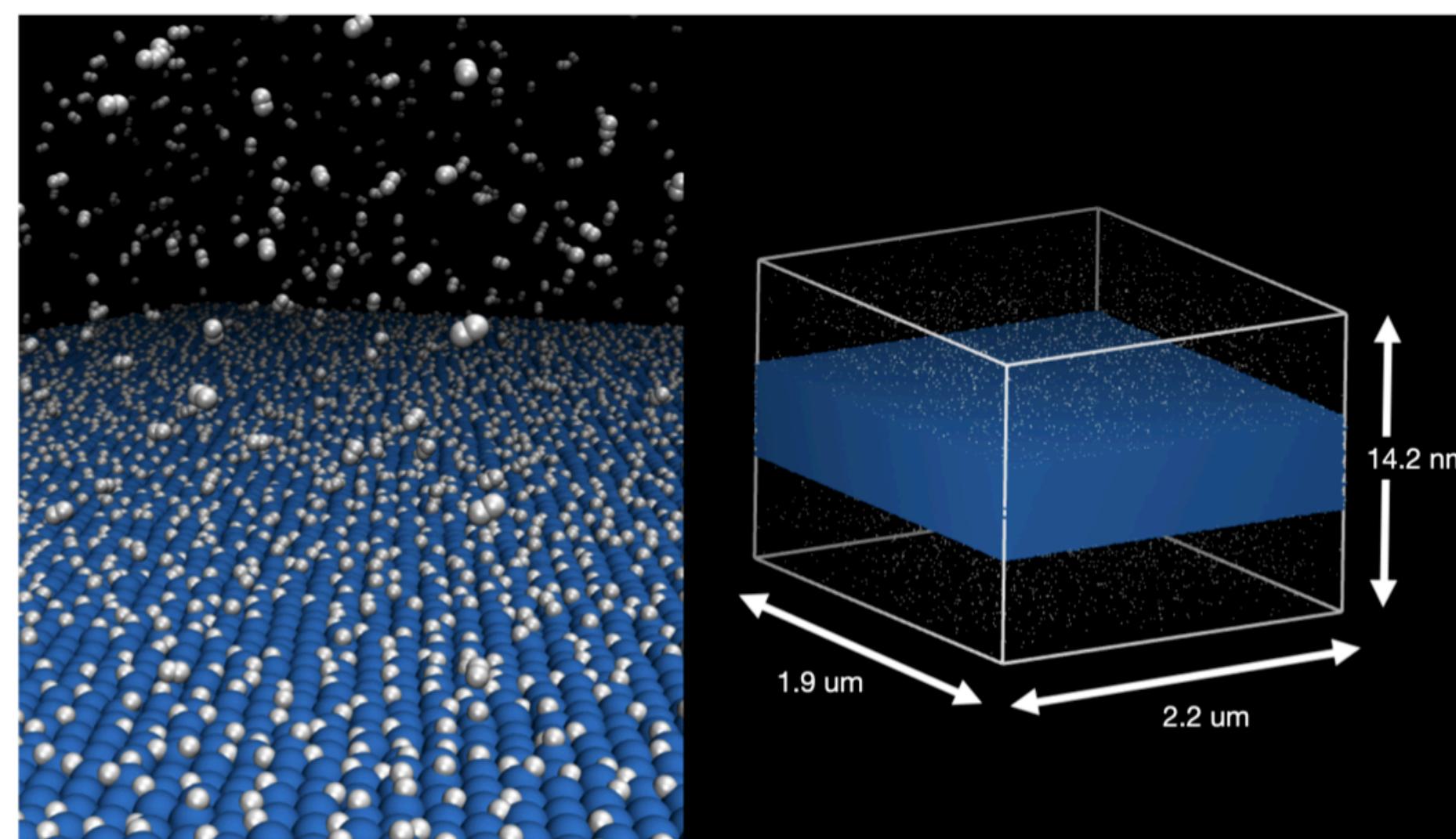
Time steps of 2fs and 5fs were used for  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  and Ag, respectively.

# 群雄割拠時代？それとも統一？

最新の有望そうなパッケージをいくつか紹介（注：自分が試したわけではない）

アクティブラーニングを用いて、精度を推測しながらのMDパッケージ（NequIP、Allegroと同じグループが開発(ハーバード大学)）

arXiv:2204.12573



**Fig. 4:** Perspective view of the 1B-atom system and its dimensions. The height of the simulation box is not shown to scale.

**TABLE I:** Comparative analysis of SOTA MLFF models on Summit. Production speed unit: M atom-steps/s/node

Model	Atoms	Speed	Production scale uncertainty	Active learning
DeePMD	3.9 B	2.0	No	Yes
SNAP	20 B	6.21	No	No
<b>FLARE</b>	<b>500 B</b>	<b>10.5</b>	Yes	Yes

24576 GPUを使って5000億個の原子のシミュレーション

どのパッケージ(手法)が勝つか…

# シミュレーションに機械学習を使う 同変ニューラルネットワークは有望かもしれないが…

Nが変化しても使える必要がある

N=100で学習してN=10000でシミュレーションとかしたい  
学習データのコストが重いため、なるべく少ない訓練データで学習したい  
系の”物理的性質”を捉えることでデータ量を削減したい  
推論の計算コストもなるべく抑えたい（100万回以上推論したい）

複雑なニューラルネットワークの自動微分が”遅い”？

インプットを不变とするニューラルネットワークの方が一般的に速い傾向がある  
大量のGPU資源がない場合等、不变ニューラルネットの方がいいかもしれない

# 自己学習ハイブリッドモンテカルロ法

ディープラーニングと物理学オンライン：  
第01回”精度保証された機械学習分子動力学法：自己学習ハイブリッド  
モンテカルロ法”

# 機械学習の(本質的な?)問題点

機械学習は何かを模倣する  $g(x) \sim f(x)$

与えられたインプットから、オリジナルによく似たアウトプットを出力する

機械学習をシミュレーションに使う場合

物質の情報 $x$  →  → 何らかのアウトプット $y$

$f(x)$ : 場の量子論、密度汎関数理論、流体力学etc

ちゃんと計算できる部分を機械学習  
に置き換えた事による誤差は？

機械学習を使ったシミュレーション  
の妥当性はどう検証するのか？

物質の情報 $x$  →  → 何らかのアウトプット $y$

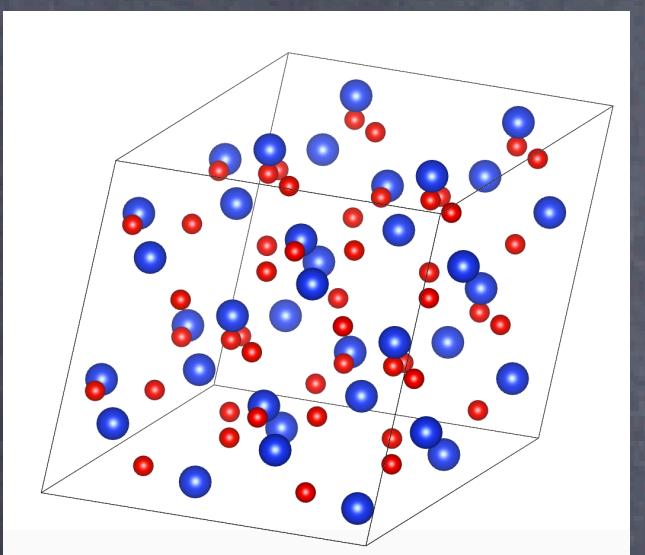
$g(x)$ : ニューラルネットワーク

完全に一致することはないが、どこ  
まで精度を高めれば良いのか？

# 機械学習MDの問題点について

訓練データはどうやって集めるのか？

## 1. 圧縮したり引き伸ばしたり歪めたりして作った色々な構造のデータを集める



様々な構造で第一原理計算を行う → 訓練データが集まる

問題点 1 : どんな構造を入れるべき？ (構造候補は無限にある)

問題点 2 : どのくらいの数の訓練データを集めれば、やりたいシミュレーションを再現するに足る十分な数だと結論づけられるのか？

1000? 10000? 100000?

## 2. 第一原理MDを行なって得られる構造データを集める

毎ステップごとに新しい構造データが得られる

問題点 1 : どのくらいの長さのMDを行えばいいのか？どのくらいの数の訓練データを集めればやりたいシミュレーションを再現するに足る十分な数だと結論づけられるのか？

1000steps? 10000steps? 100000steps?

問題点 2 : そもそも第一原理MDの計算コストが大きいために機械学習MDを使いたいわけで

第一原理MDでデータを集めていたら時間がかかるてしまう

# 機械学習MDの問題点について

構築したニューラルネットワークの精度はどうやって評価するのか

機械学習ポテンシャルはDFTポテンシャルの近似  
悪いニューラルネットワークは悪い力を生む

大きな系を取り扱いたい

大きな系は教師データがないが、使っているNNの精度をどうやって知ればいいのか？  
(第一原理MDができるような大きな系で使いたいので、教師データがない)

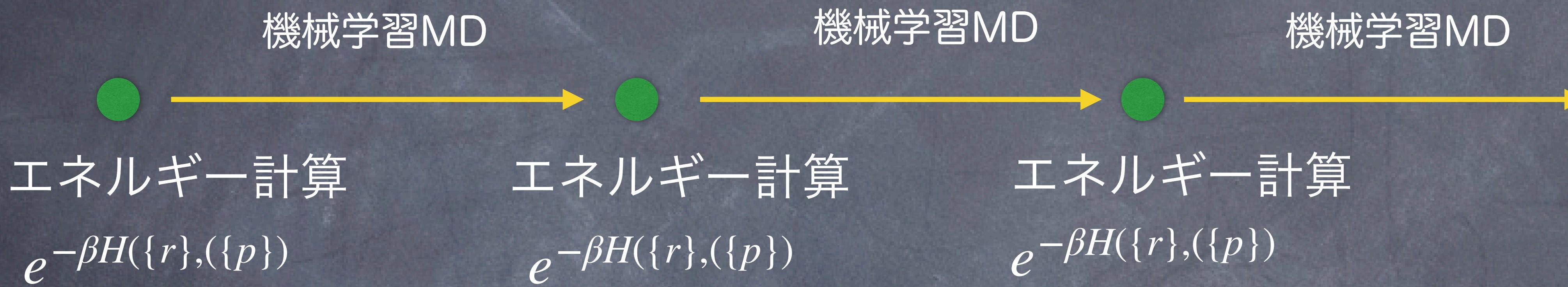
機械学習MDは原子種の数が増える（4原子種以上）と不安定になりがち

複雑なインプットから作ったニューラルネットワークの精度は悪くなりがち

ニューラルネットワークの精度の良し  
悪しに振り回されたくない！

->自己学習ハイブリッドモンテカルロ法を使う

# 自己学習ハイブリッドモンテカルロ法



従来のHMC: MD部分は第一原理MD

自己学習HMC: MD部分を機械学習MDに置き換えておく

**MLMDとMCを合わせた手法** 自己学習HMCの計算精度は第一原理MDと等しい

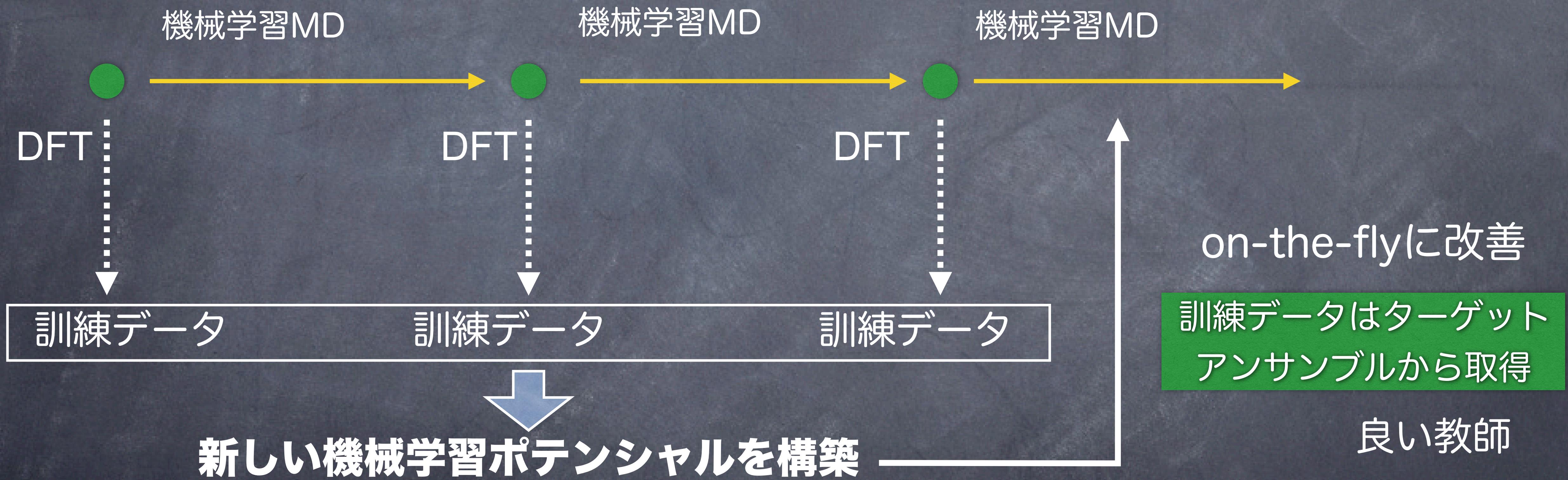
**ニューラルネットワークを使っているのに、計算精度が元の手法と同じになっている！**

ニューラルネットワークの置き換えによる高速化と、第一原理計算の精度を両立

# SLHMC法の計算について

機械学習MD: 近似されたポテンシャルを利用 -> 厳密ではない

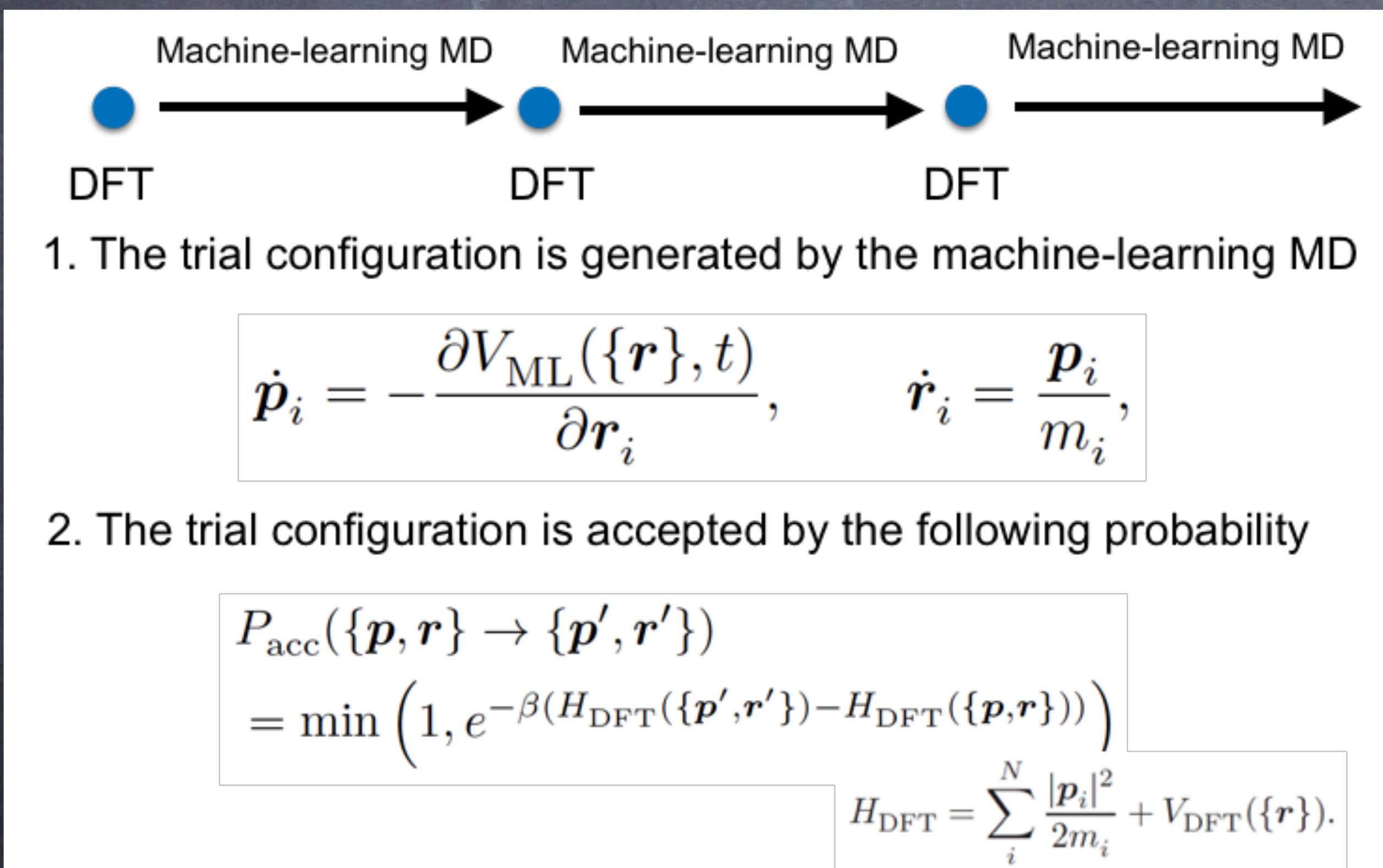
SLHMC: 近似されたポテンシャルを利用-> それでも厳密！ Metropolis-Hastings法の一種なので



機械学習ポテンシャルがシミュレーション中に逐次的に改善される

# 自己学習ハイブリッドモンテカルロ法 (SLHMC)

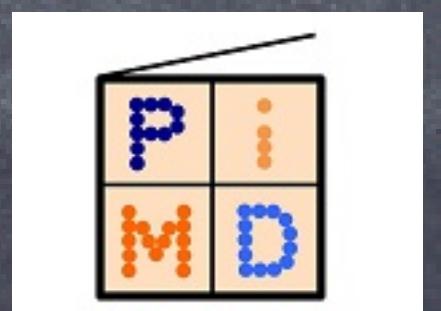
1. 厳密: 第一原理MDと同じ精度を持つが高速に計算ができる
2. On-the-fly: 機械学習ポテンシャルはシミュレーションの最中に自動的に改善される



## DFTポテンシャルに対するメトロ ポリスーへイスティングス法

ハイブリッドモンテカルロ法の一種  
統計的に厳密な結果

以後の計算には我々が開発したPIMDを使用



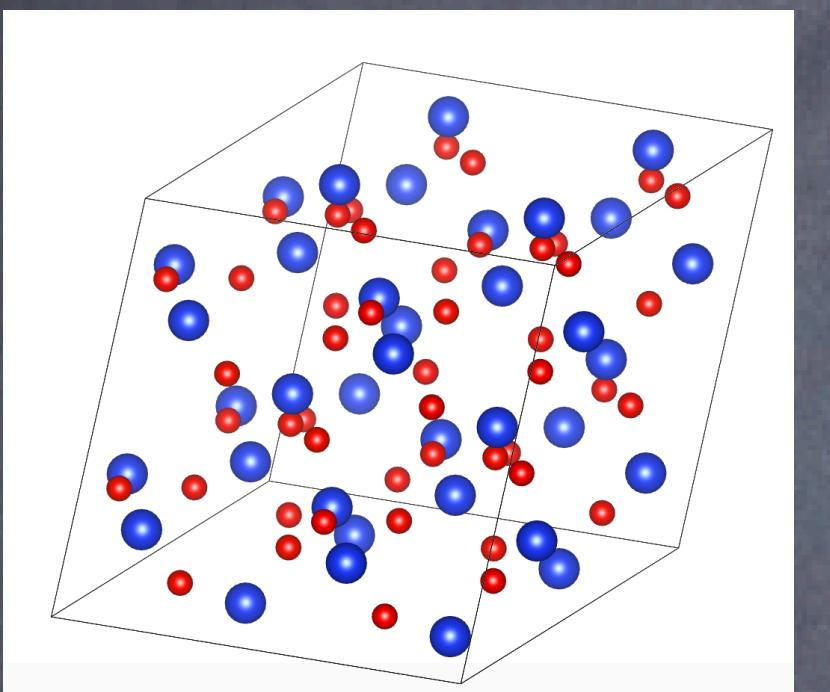
PIMD

[https://ccse.jaea.go.jp/  
software/PIMD/index.en.html](https://ccse.jaea.go.jp/software/PIMD/index.en.html)

ニューラルネットにはaenetを使用

# 逐次的訓練と厳密な結果

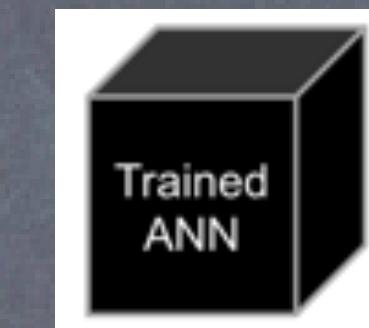
$\alpha$ -quartz ( $\text{SiO}_2$ )



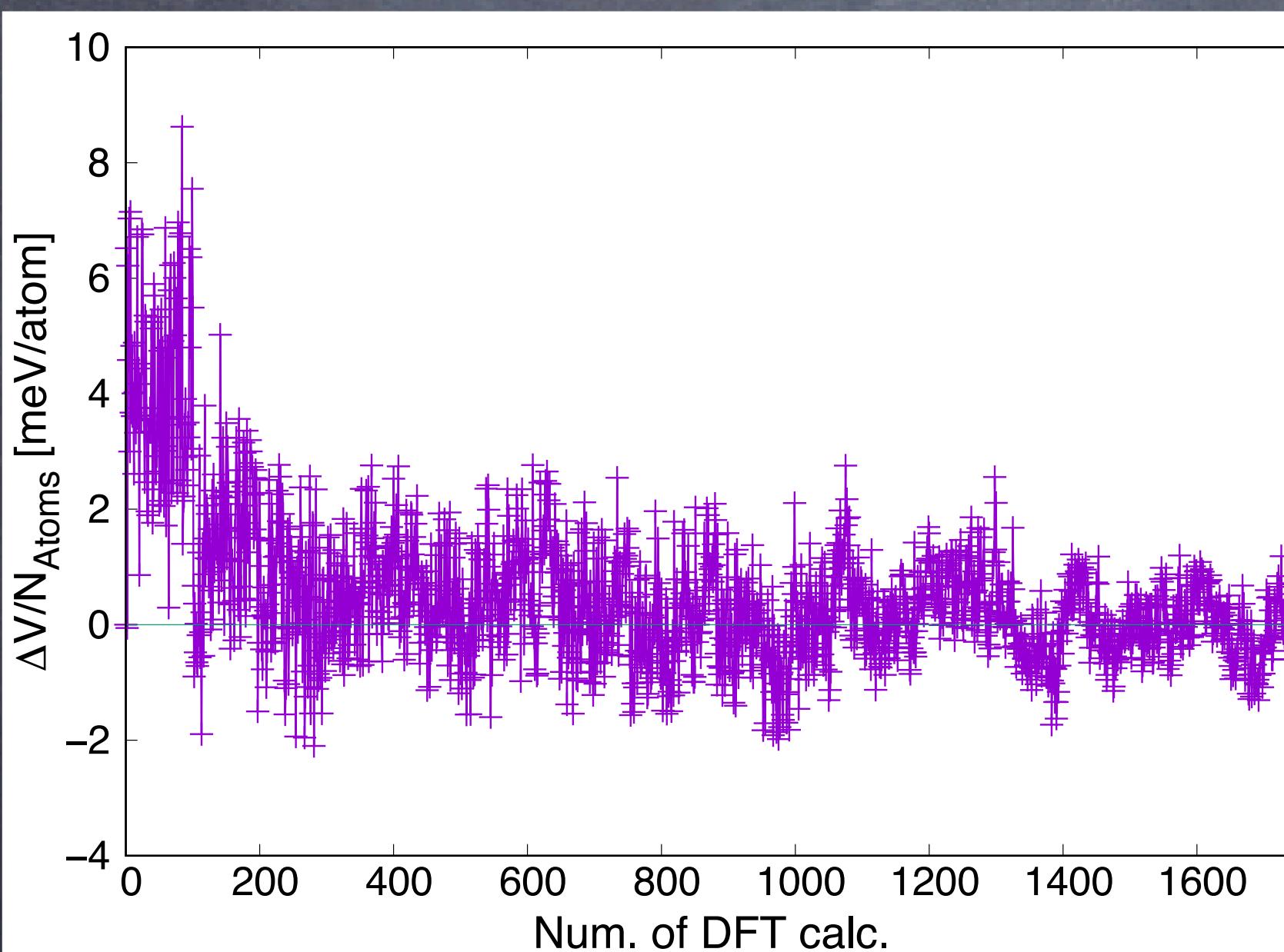
2x2x2 スーパーセル 300K NVT

DFT : VASP

ニューラルネットワーク : 隠れ層2層、各15ユニット

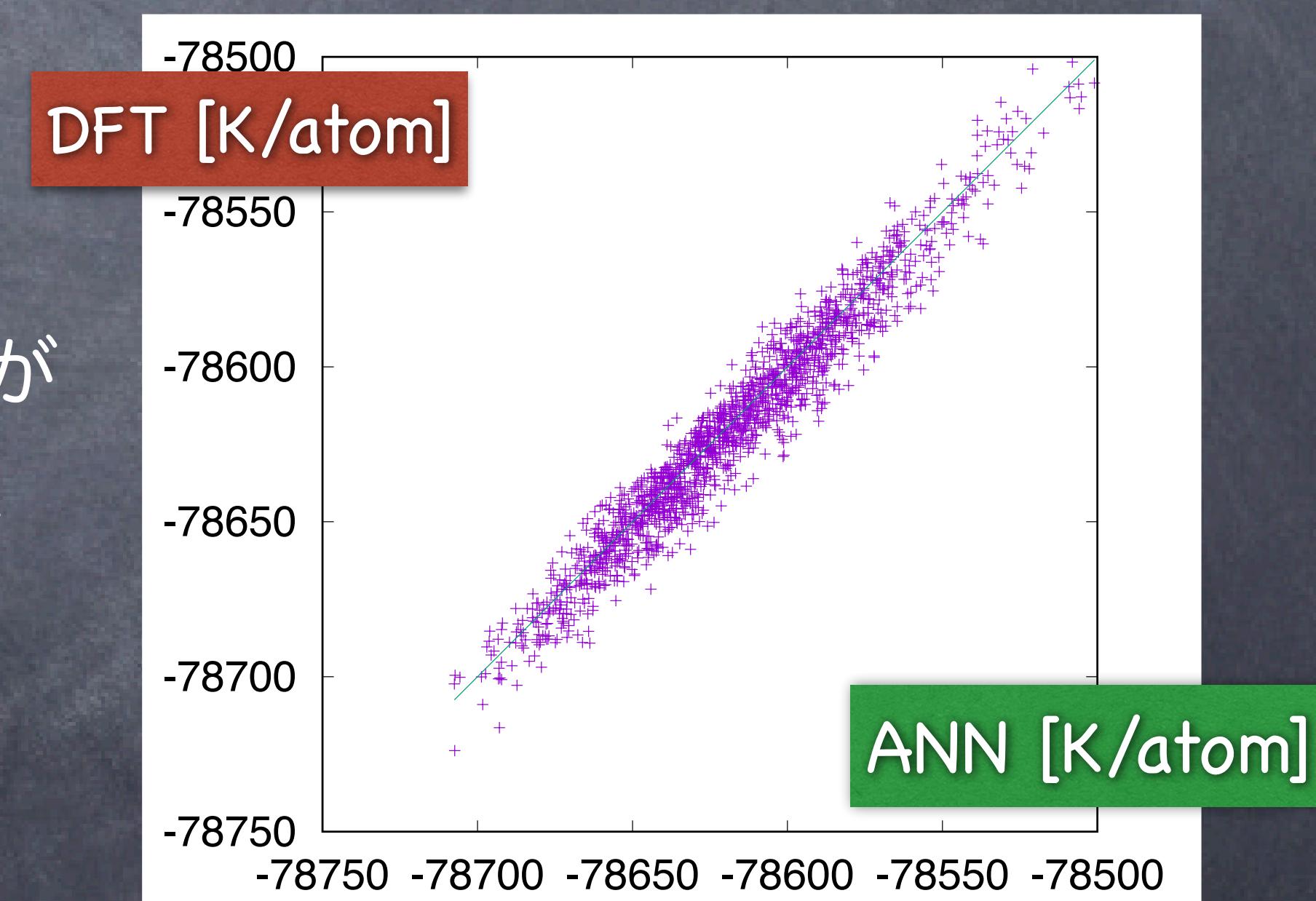


PIMD with aenetを使用



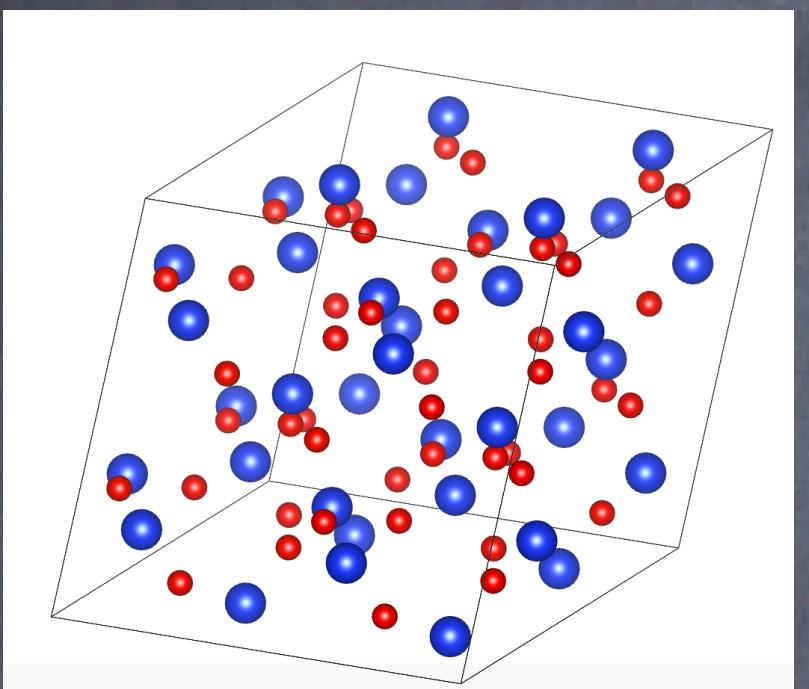
1 meV/atomの精度

ニューラルネットワークが  
自動的に改善されていく



# 逐次的訓練と厳密な結果

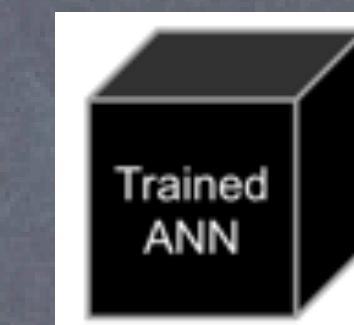
$\alpha$ -quartz ( $\text{SiO}_2$ )



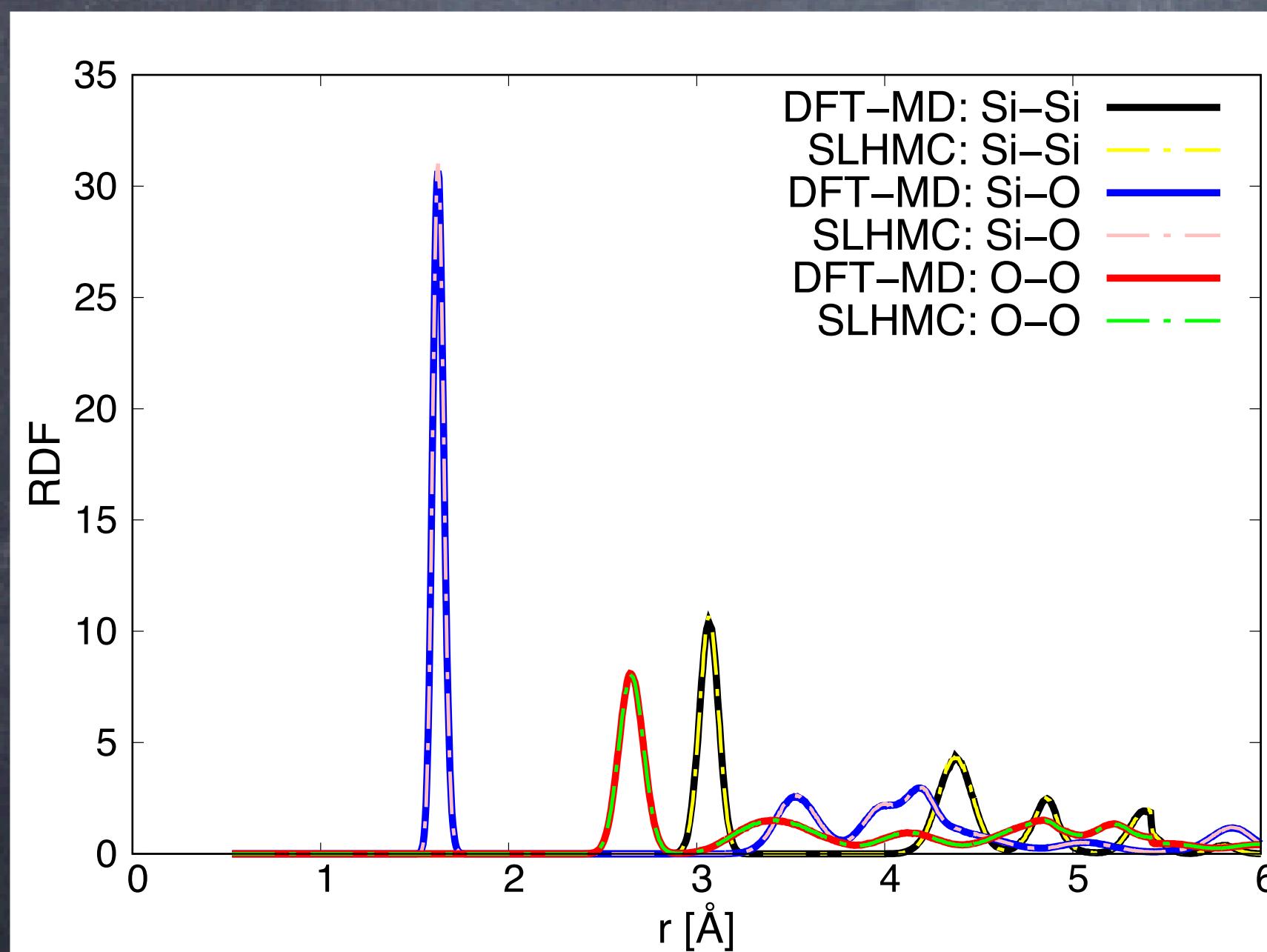
2x2x2 スーパーセル 300K NVT

DFT : VASP

ニューラルネットワーク : 隠れ層2層、各15ユニット



PIMD with aenetを使用



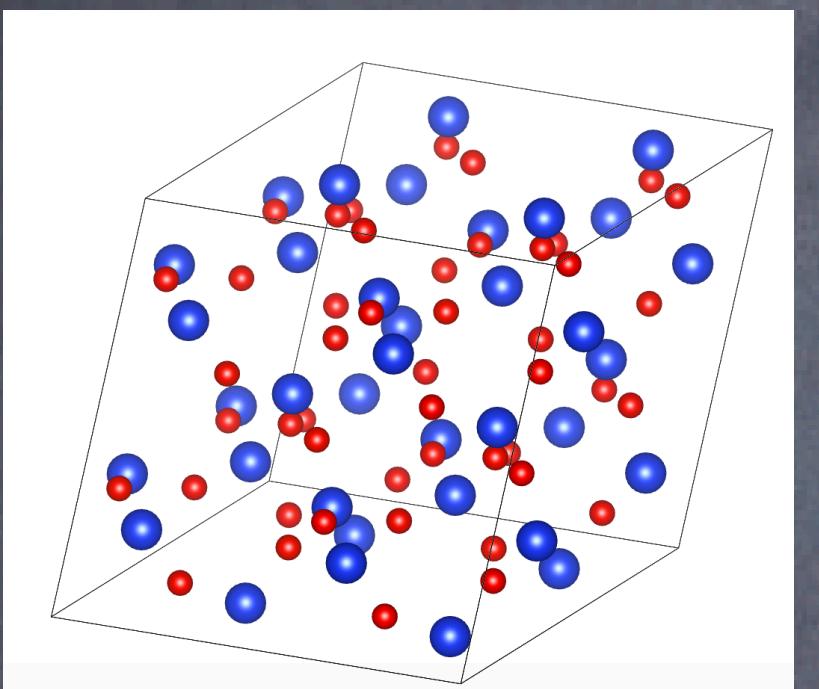
動径分布関数

SLHMCはDFTポテンシャルに対する  
Metropolis-Hastings法

1. 訓練データ: 対象とするアンサンブルそのもの  
効率的なサンプリングと訓練が可能
2. ニューラルネットワークの精度に依らず、常に厳密  
結果の精度が保証されている！

# 逐次的訓練と厳密な結果

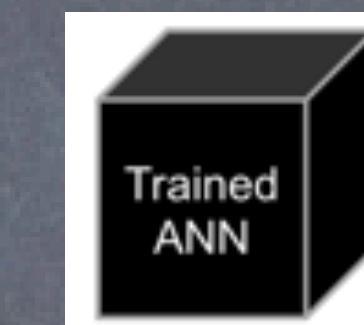
$\alpha$ -quartz ( $\text{SiO}_2$ )



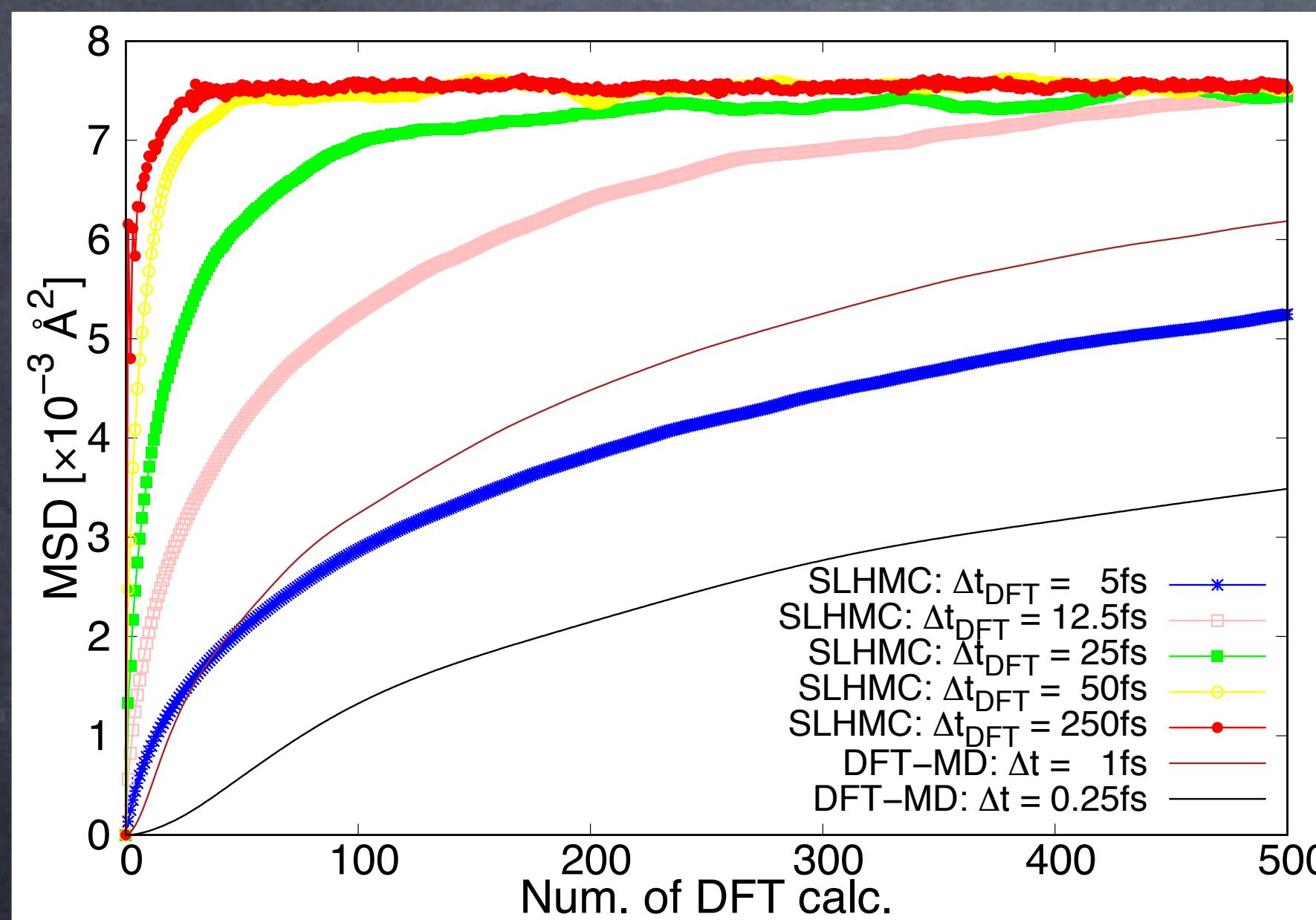
2x2x2 スーパーセル 300K NVT

DFT : VASP

ニューラルネットワーク : 隠れ層2層、各15ユニット

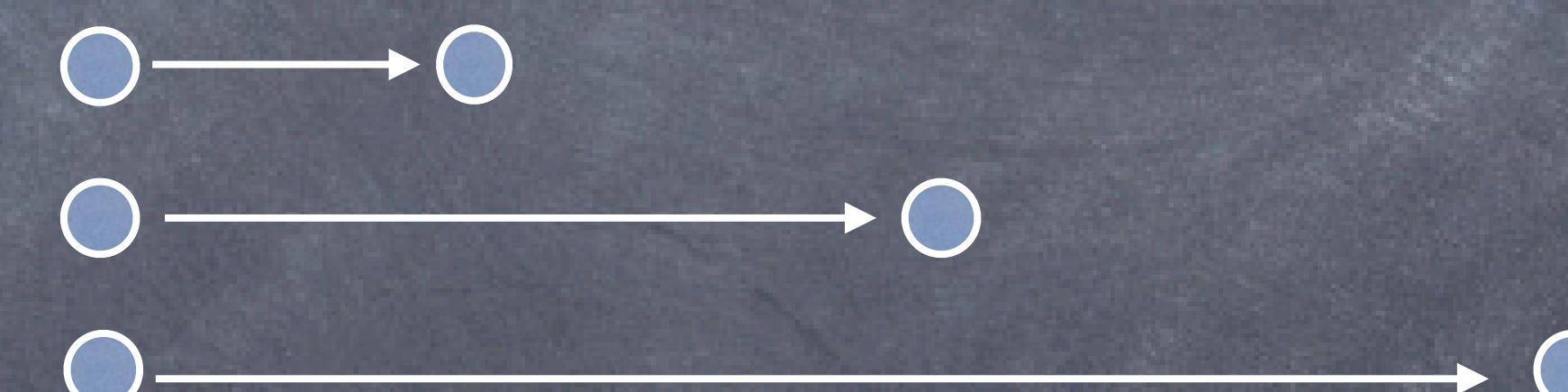


PIMD with aenetを使用



平均二乗変位

計算コストがDFT-MDと比べて劇的に減少

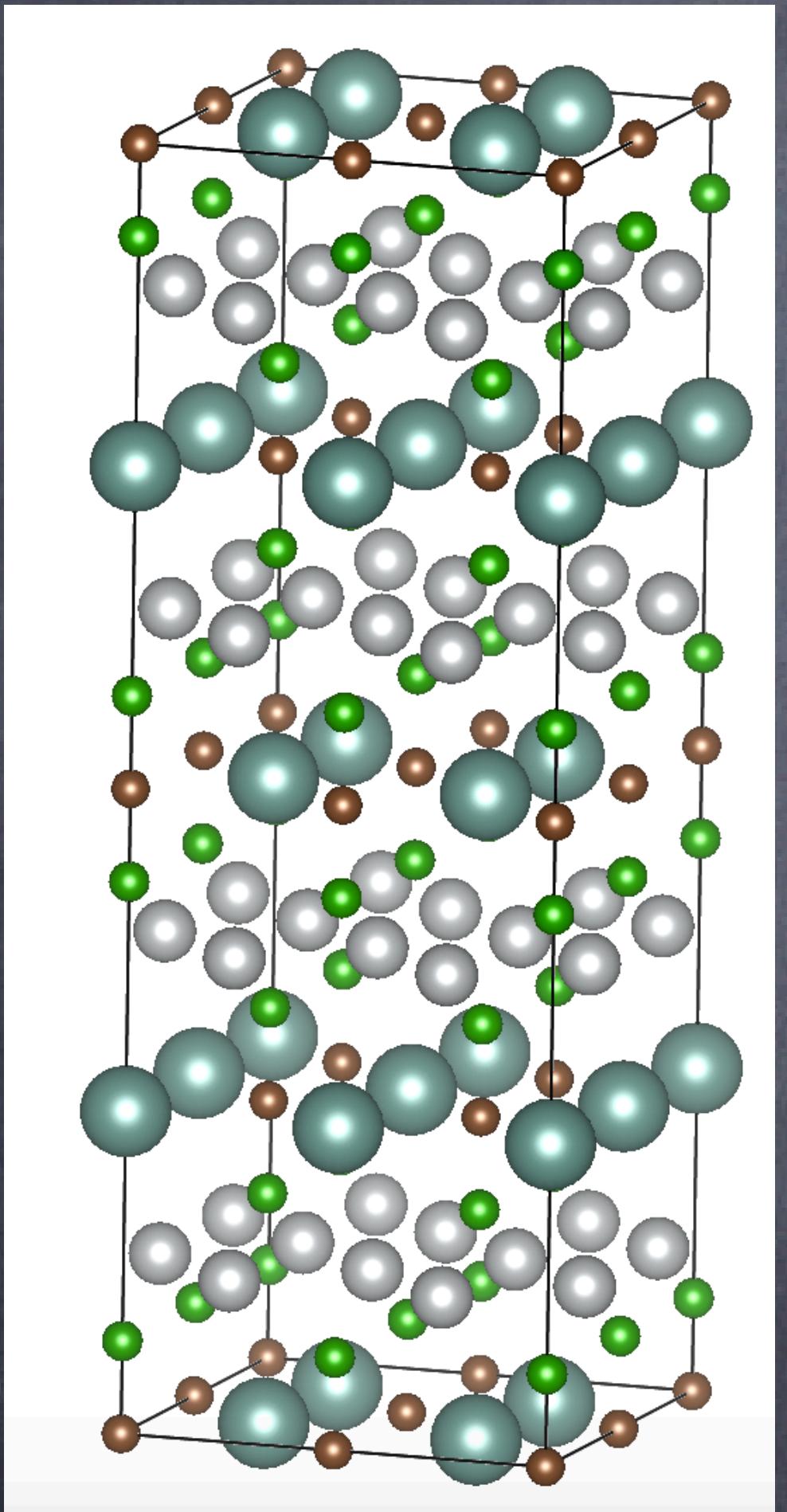


機械学習MD

DFT計算の回数が減っている

# 高精度な機械学習ポテンシャルによる長時間MD

## SLHMCで機械学習ポテンシャルを訓練



YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C:

フォノン由来の非従来型S波超伝導体( $T_c \sim 15K$ )

DFT: VASP

PIMD with aenetを使用

1000K HMC -> 高精度な機械学習ポテンシャルを構築

1fs 間隔で100,000 ステップで MD × 10

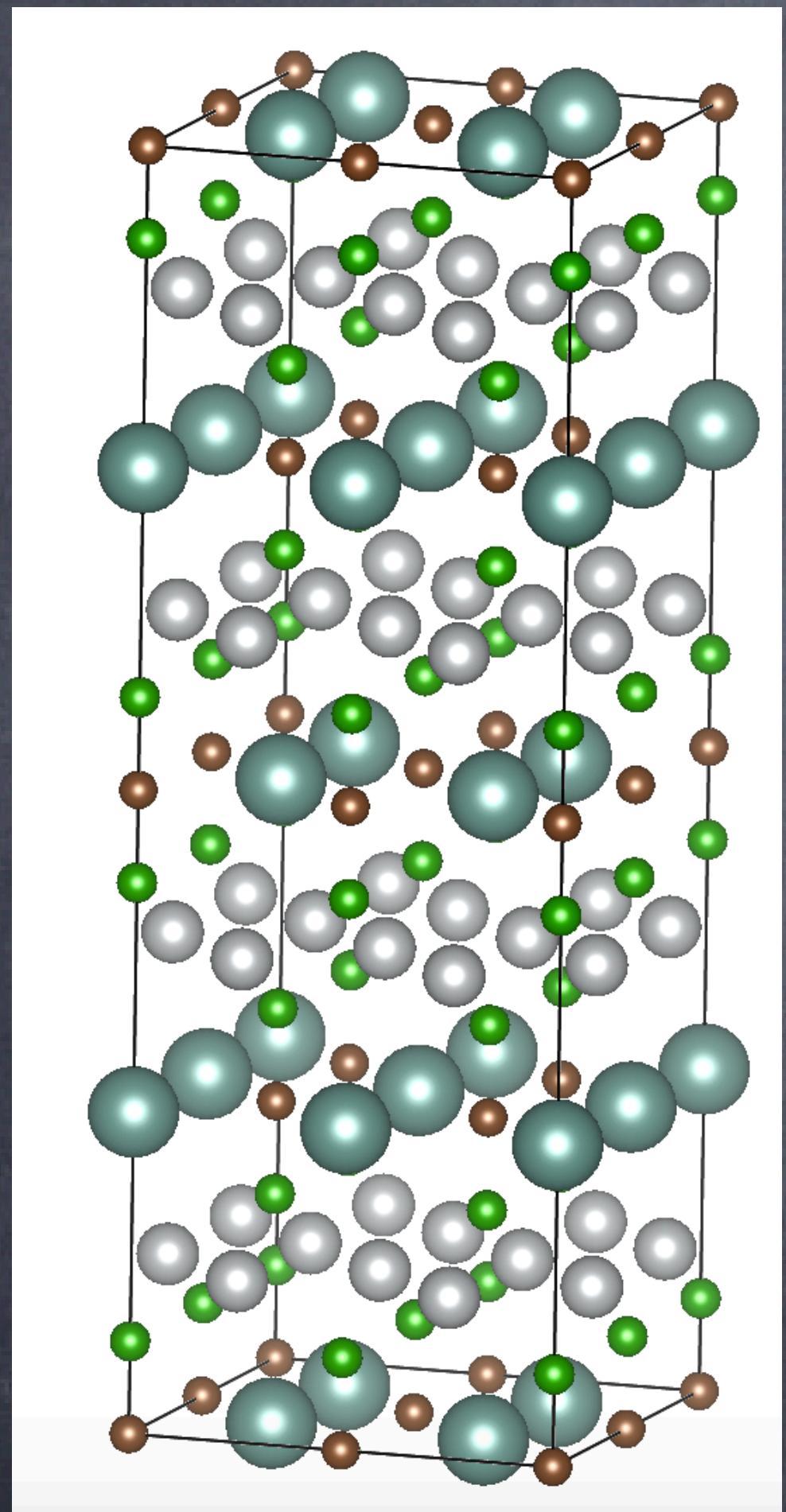
通常のDFT-MDではこの長さの計算は大変

2×2×2

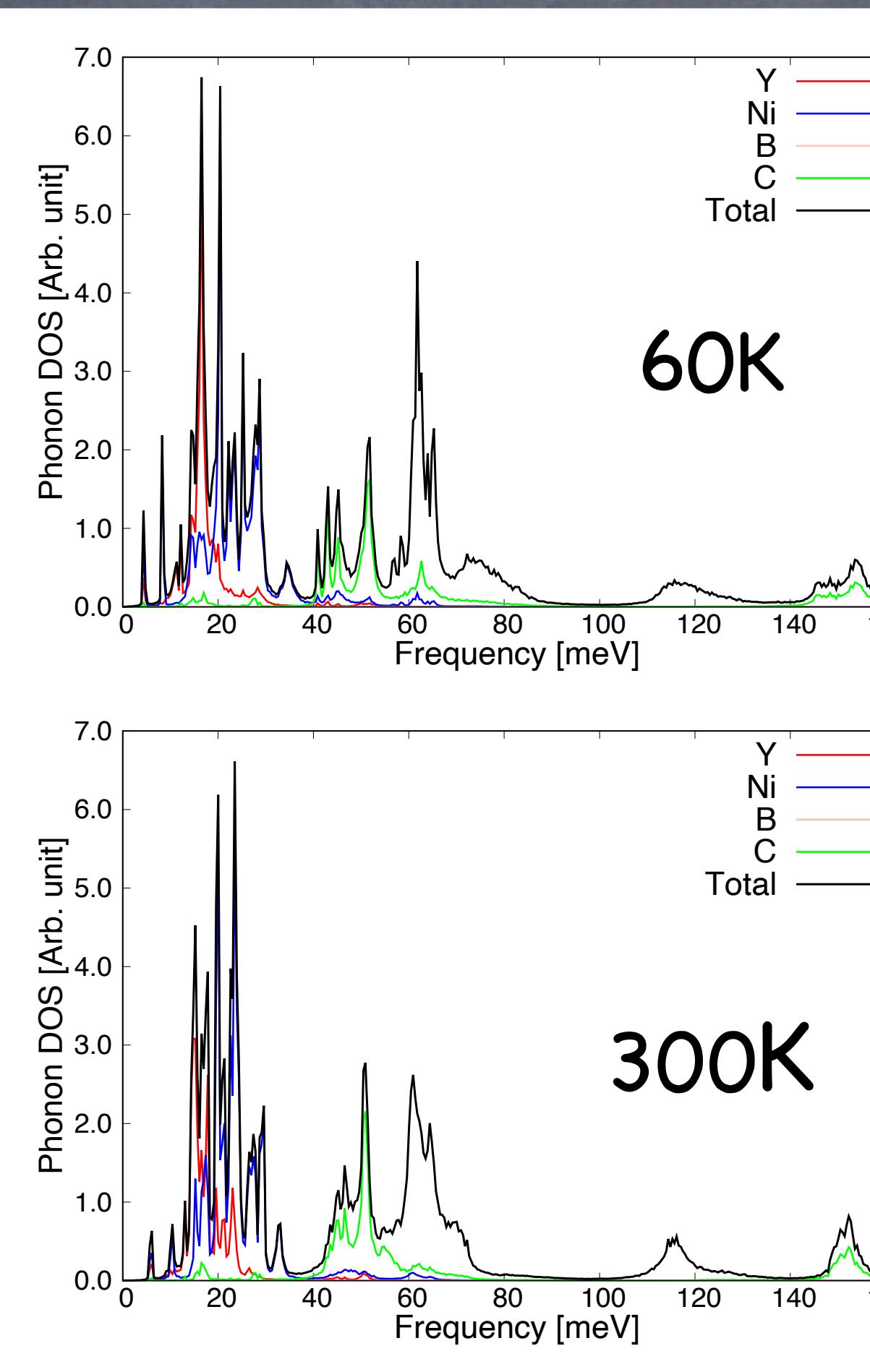
# 高精度な機械学習ポテンシャルによる長時間MD

SLHMCで機械学習ポテンシャルを訓練

フォノン状態密度



2x2x2



1. SLHMCで訓練
2. ML-MDを実行

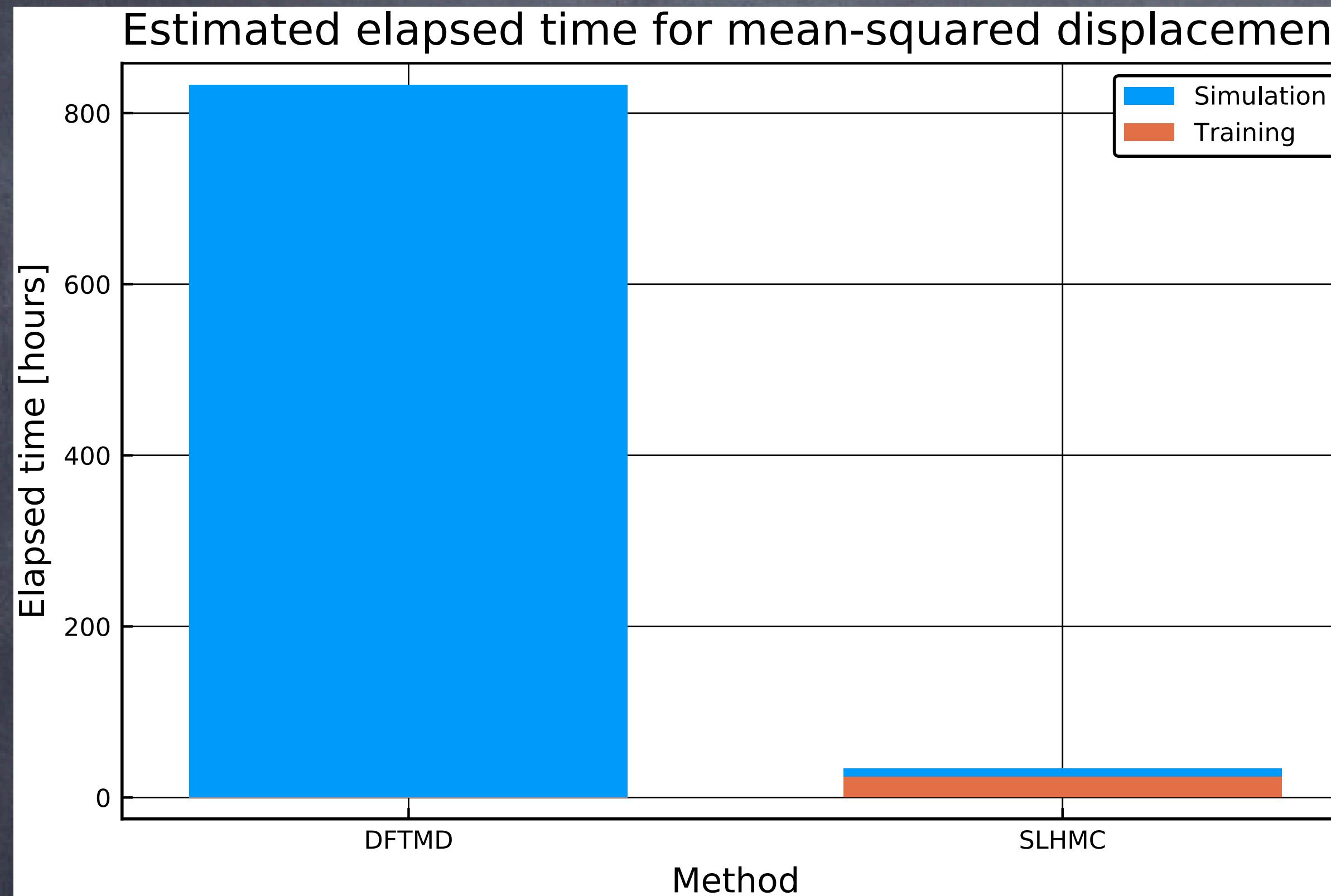
1000K HMC -> 高精度な機械学  
習ポテンシャルを構築

1fs 間隔で100,000 ス  
テップで MD × 10

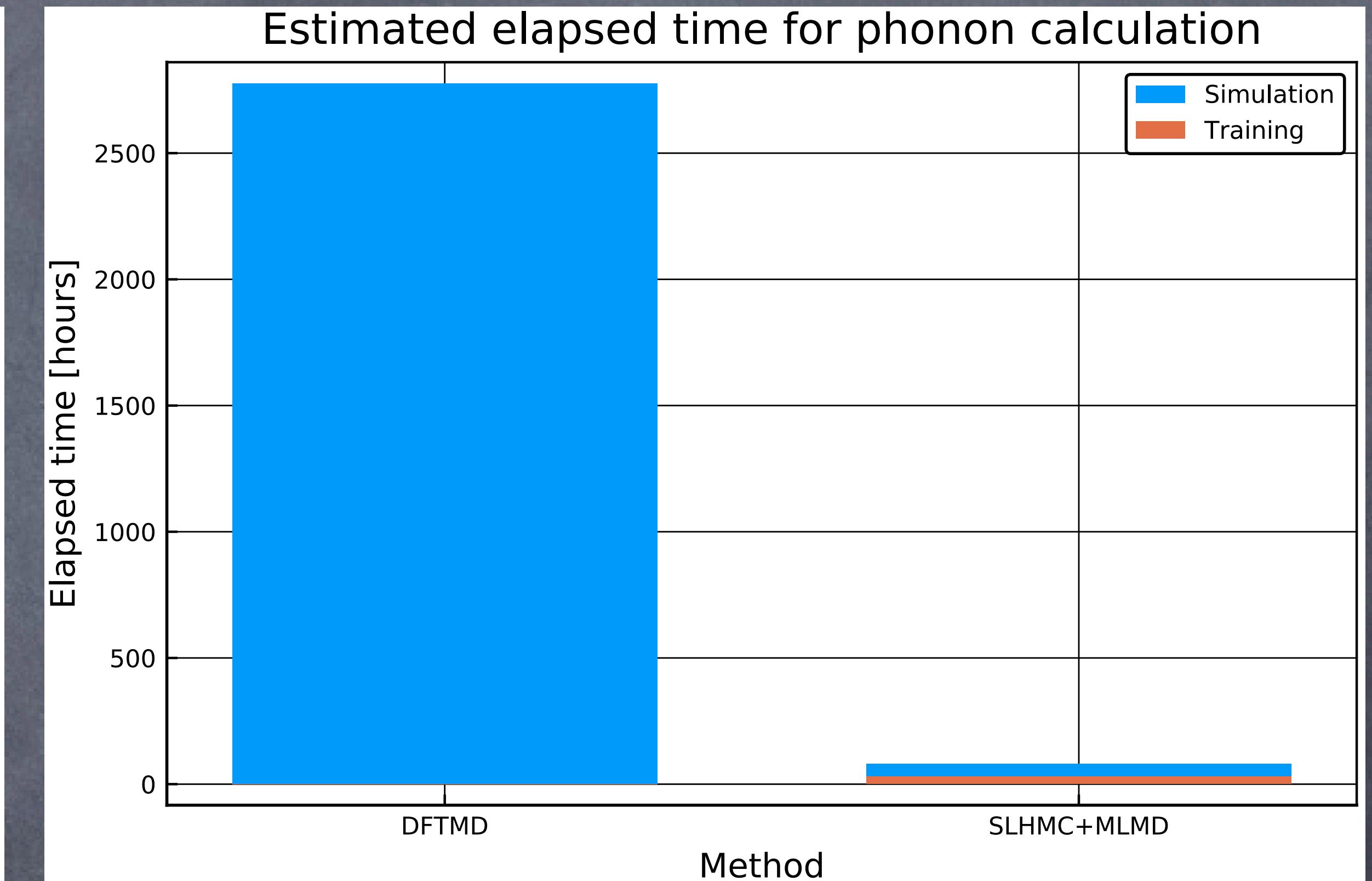
強い温度依存性を発見

# 実際の計算時間

SLHMC:  $\text{SiO}_2$



SLHMC+MD:  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$



240CPUコア並列：JAEAスパコンを使用

SLHMCは訓練時間込みでも速い！

# 液体シリカ

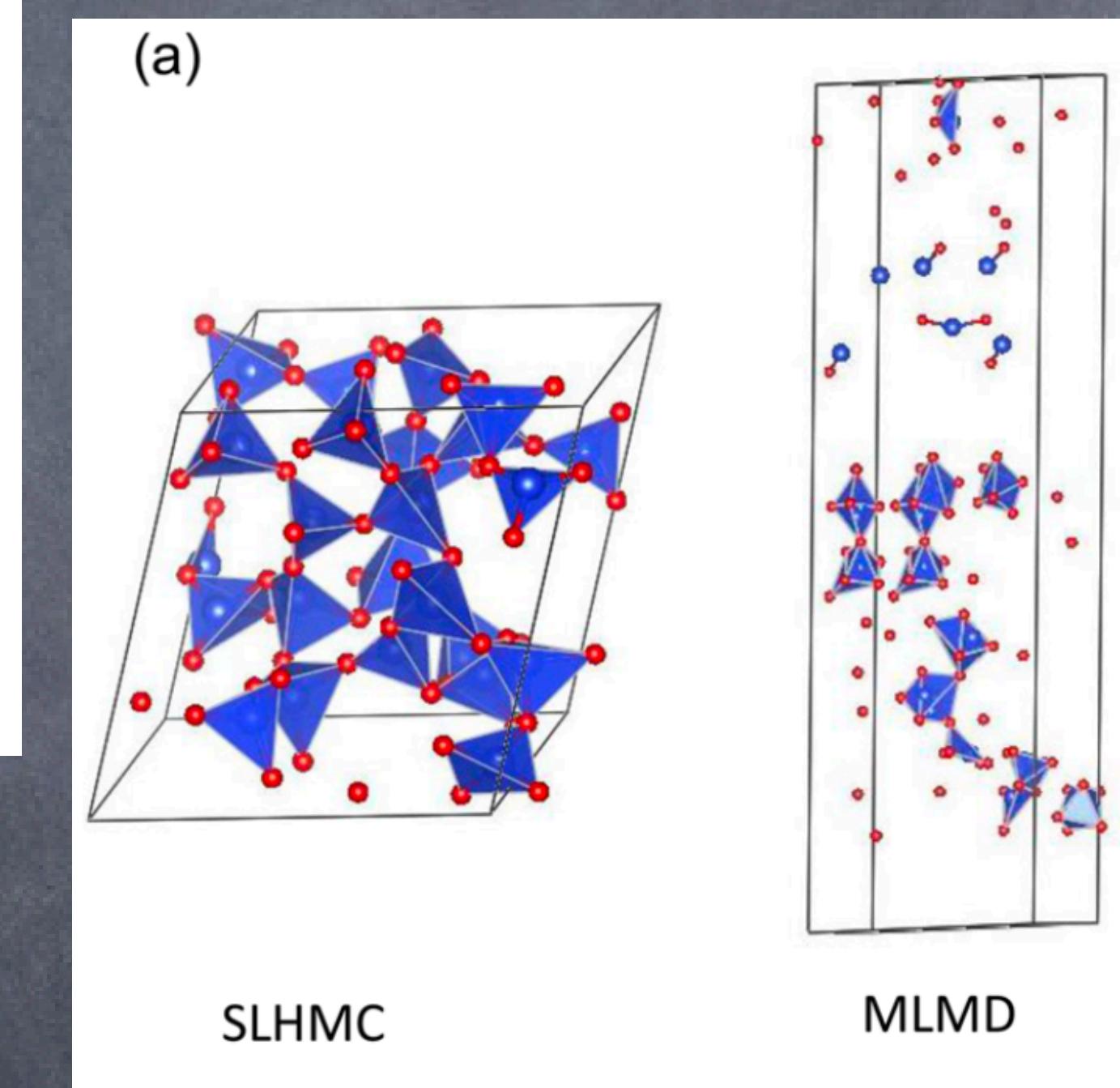
NVTアンサンブル（粒子数、体積、温度一定）以外でも使いたい  
 NPTアンサンブル（粒子数、圧力、温度一定）の手法を開発

**TABLE I.** Acceptance ratio  $P_{\text{ac}}$  and mean MCMC interval  $dt_m$  of SLHMC for liquid silica with 72 and 216 atoms. N means the number of atoms.  $t_{\text{eff}}$  is the product of  $P_{\text{ac}}$ ,  $dt_m$ , and the number of MCMC steps (20 000).

N	Temperature (K)	$P_{\text{ac}} (\%)$	$dt_m (\text{fs})$	$t_{\text{eff}} (\text{ps})$
72	2500	34.1	242	1646
	3000	31.0	217	1343
	3500	33.8	235	1590
216	2373	27.2	210	1142
	3000	23.8	188	893
	3500	17.4	111	388

MD部分を可変にした  
 約200fsに一回だけ第一原理計算を行う

第一原理計算精度を保った1ns オーダーの  
 シミュレーションが可能に



72原子、4000Kで、50ps後の構造  
**MLMD**  
 8600構造で学習  
 ->結晶構造が壊れる  
**SLHMC**  
 悪い構造はreject  
 しているため安定

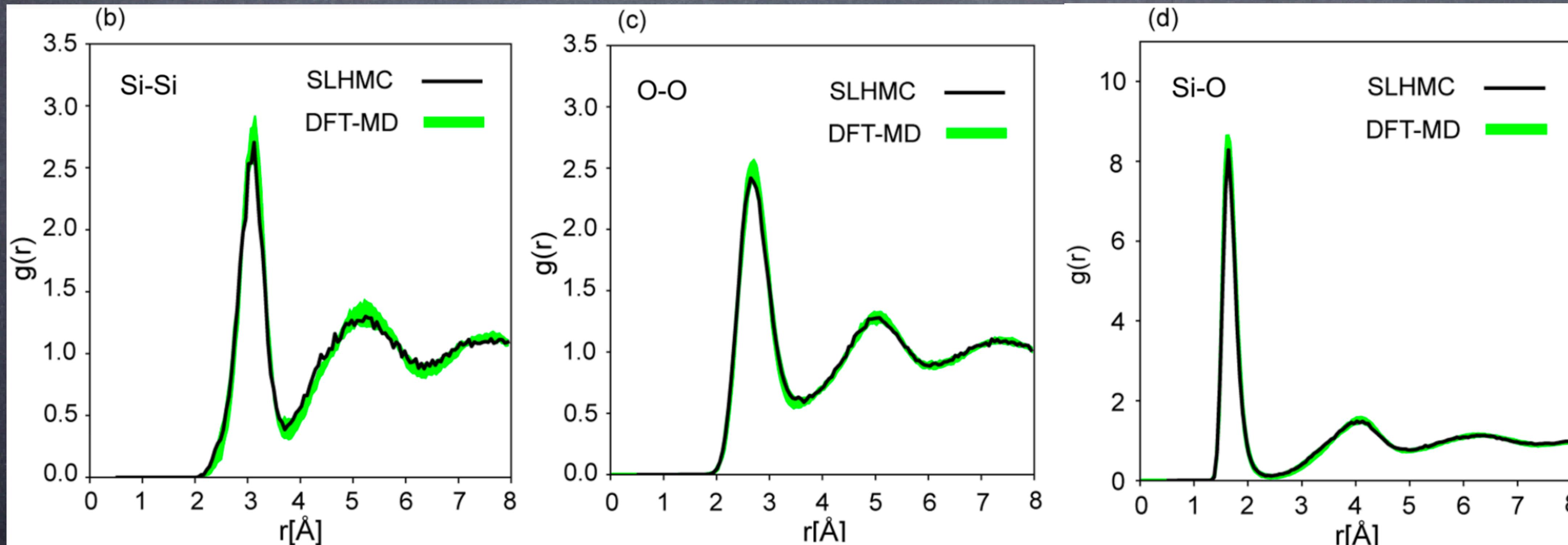
->安定なシミュレーションが可能

# 液体シリカ

NVTアンサンブル（粒子数、体積、温度一定）以外でも使いたい

NPTアンサンブル（粒子数、圧力、温度一定）の手法を開発

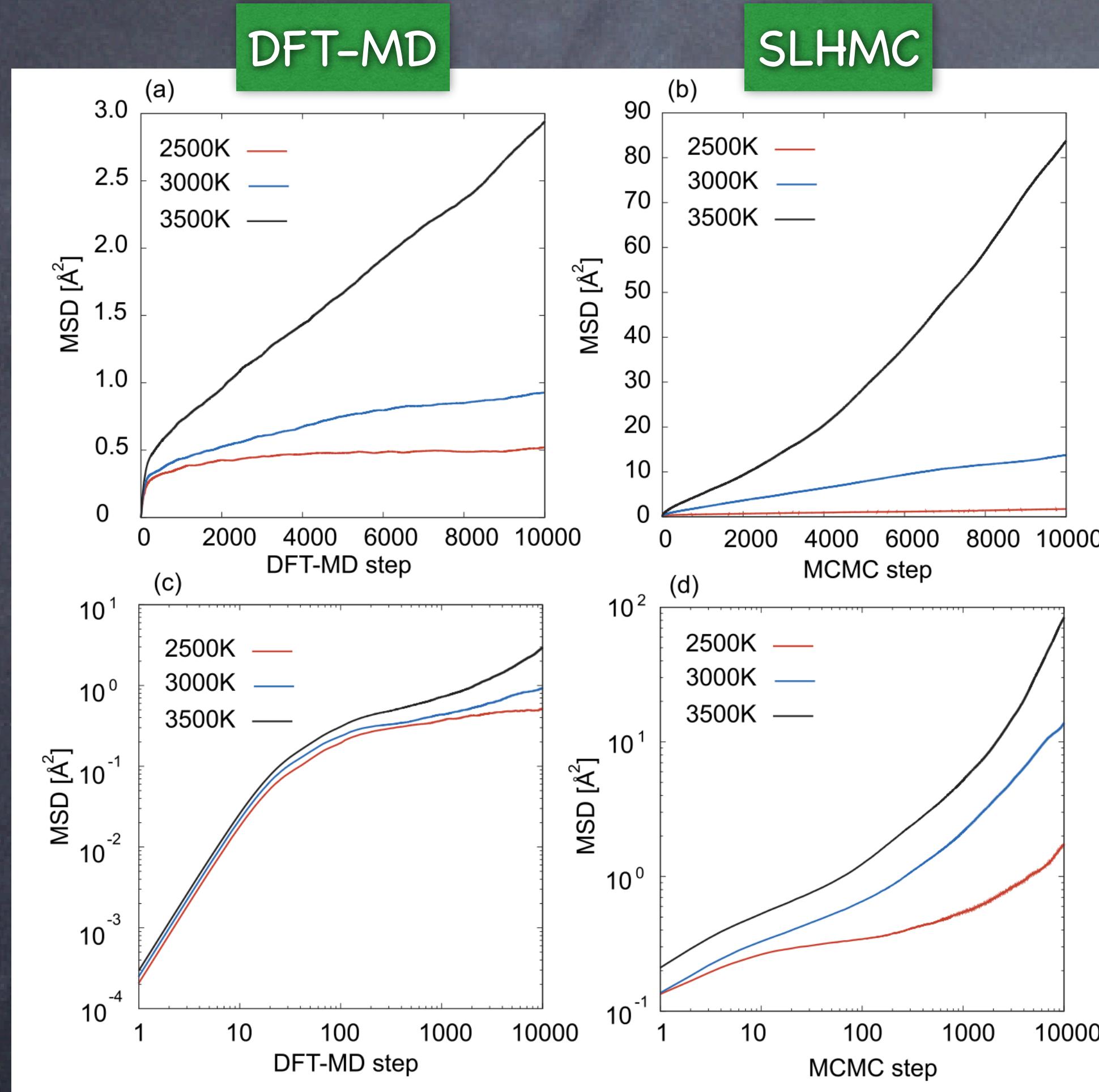
80 psの第一原理MDの結果との比較 (4000K)



ポテンシャルが完全に一致していなくても、物理量は同じ精度

# 液体シリカ

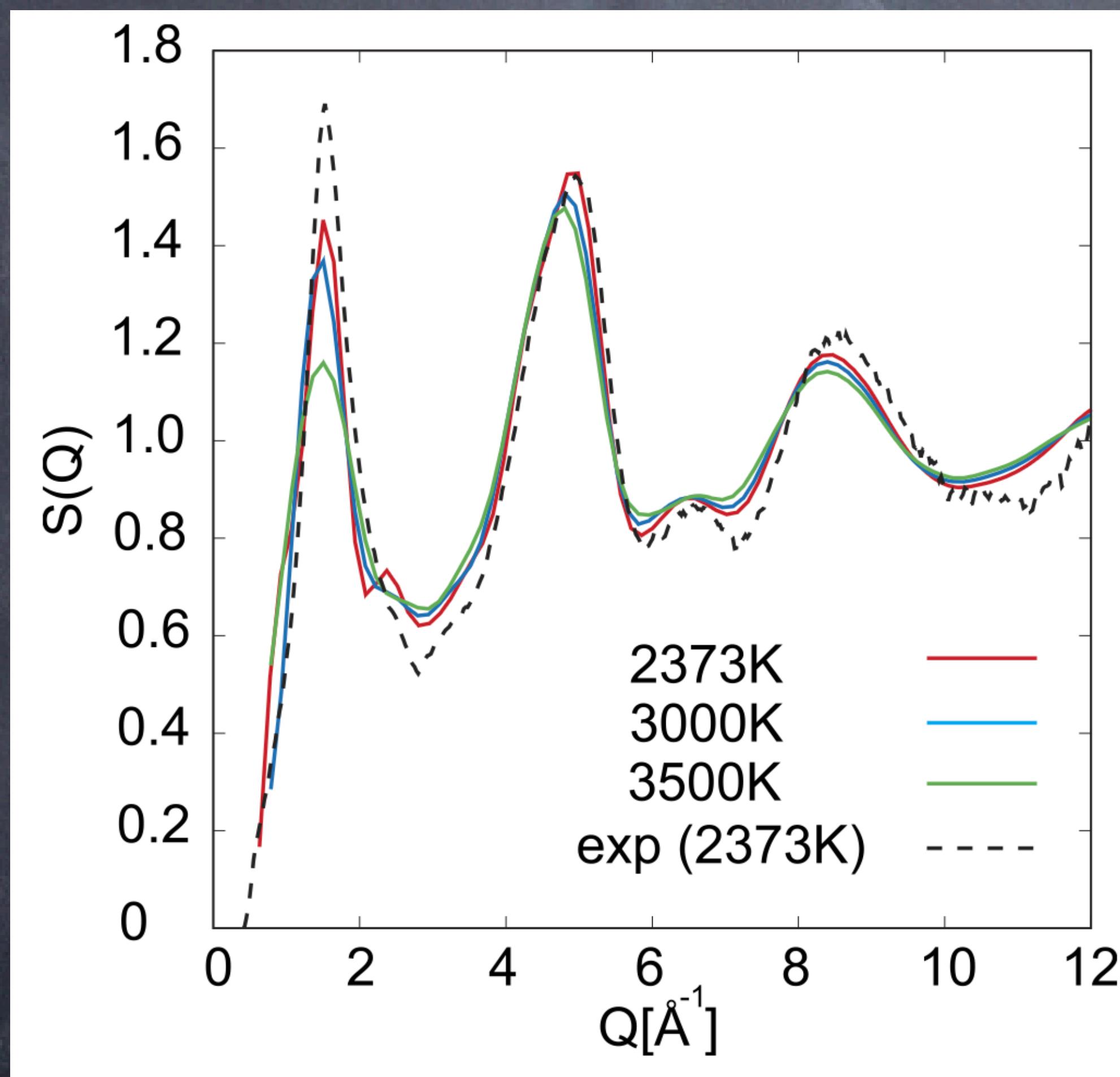
NPTアンサンブル（粒子数、圧力、温度一定）の手法を開発



平均二乗変位：三つの時間領域がある  
ballistic, plateau and diffusive regimes  
実験での融点は1983K  
DFT-MDでは3500Kでもdiffusive regime  
がよく見えない  
**SLHMCだとMDを長くすることで実効的に  
長時間平均が計算可能 -> diffusive  
regimeが観測できる**

# 液体シリカ

NPTアンサンブル（粒子数、圧力、温度一定）の手法を開発



X線による構造因子

平均二乗変位：三つの時間領域がある  
ballistic, plateau and diffusive regimes  
実験での融点は1983K  
DFT-MDでは3500Kでもdiffusive regime  
がよく見えない  
**SLHMCだとMDを長くすることで実行的に  
長時間平均が計算可能  $\rightarrow$  diffusive  
regimeが観測できる**  
 $\rightarrow$  実験値をよく再現する結果が得られる

# 第1部のまとめ

## 機械学習分子シミュレーション

インプットが複数の3次元ベクトル

アウトプットはエネルギーやその微分（力）

3次元連続空間に置かれている原子の情報をどのように

ネットワークに入れ込むか

->非常にさまざまな手法が登場している

効率的な学習をするために自己学習ハイブリッドモンテカルロ法を開発

どんなポテンシャルでも使えるはず

->第2部は応用編。準結晶の話

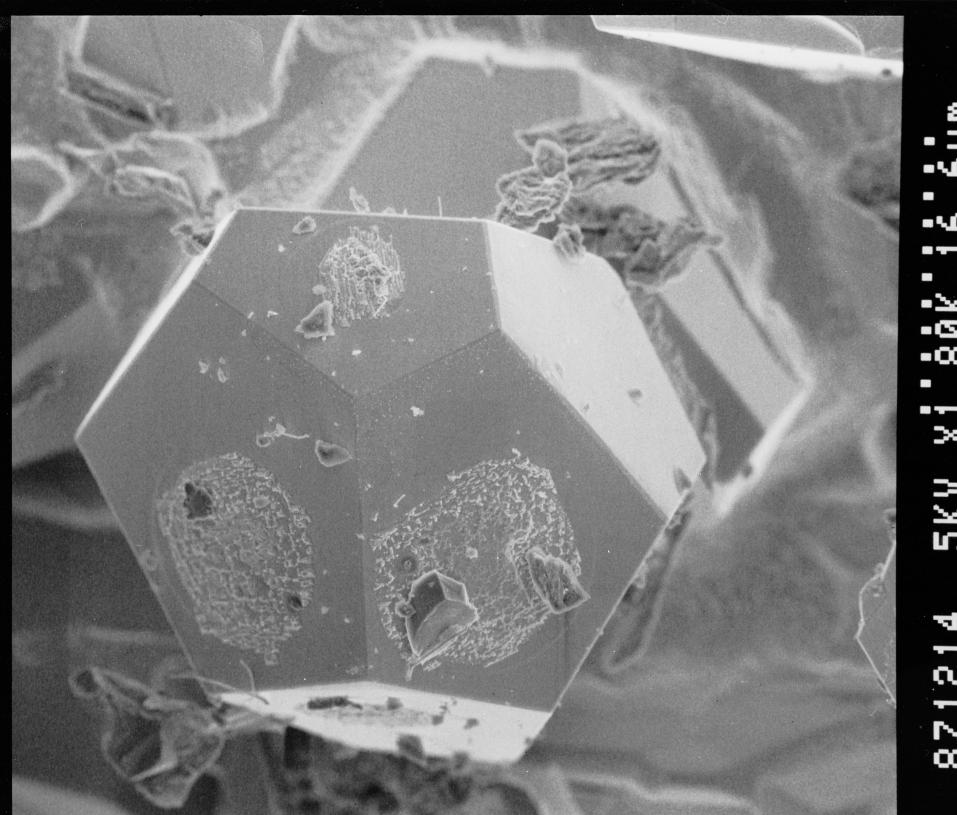
# 準結晶の高次元性について

# 準結晶

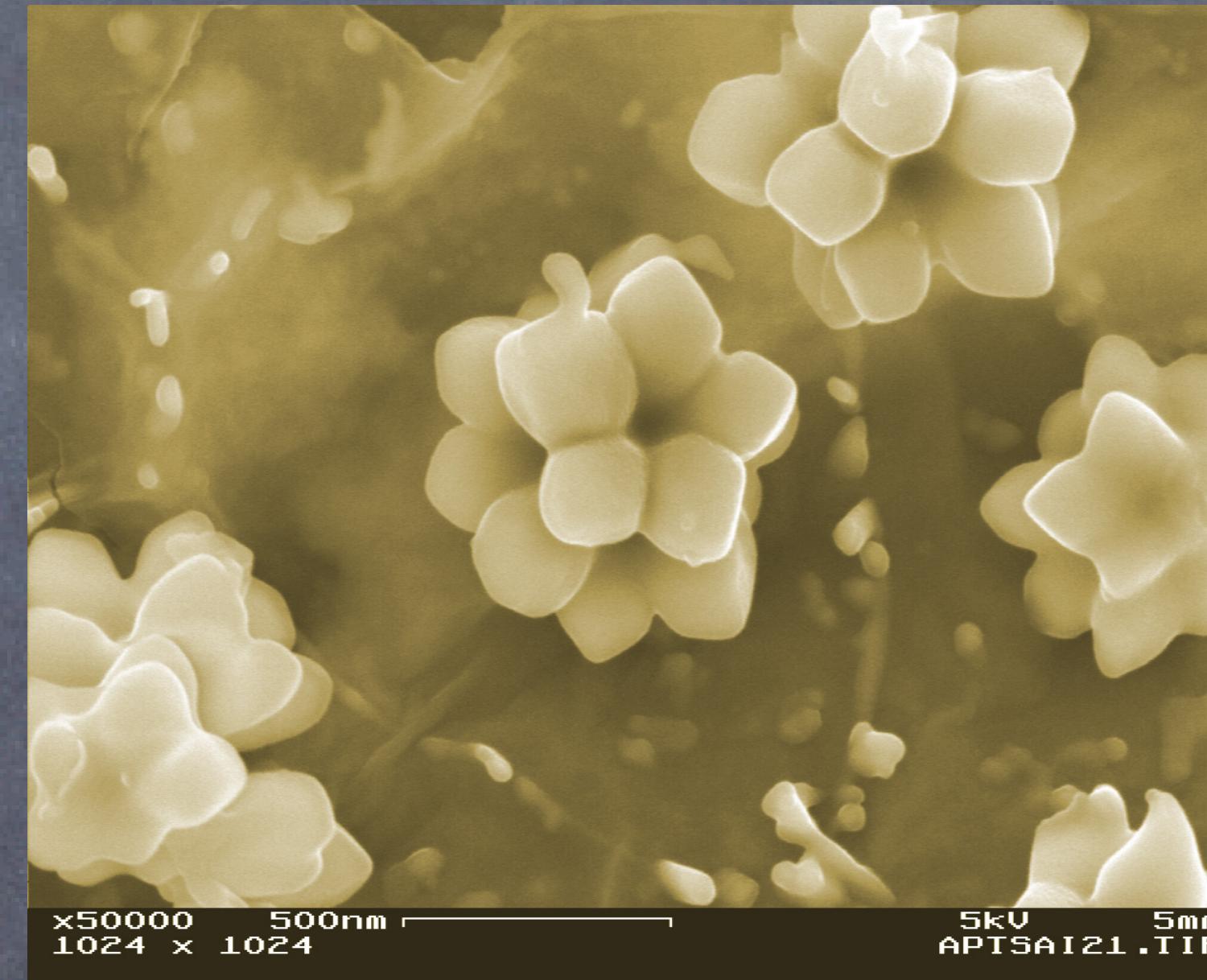
1984年：ダン・シェヒトマン博士が準結晶を発見

2011年ノーベル物理学賞

X線回折パターンが12回や5回対称を示す(結晶ではない)



Al-Cu-Fe单準結晶



[http://shinbun.fan-miyagi.jp/article/article\\_20120223.php](http://shinbun.fan-miyagi.jp/article/article_20120223.php)

5回、8回、12回の回転対称性

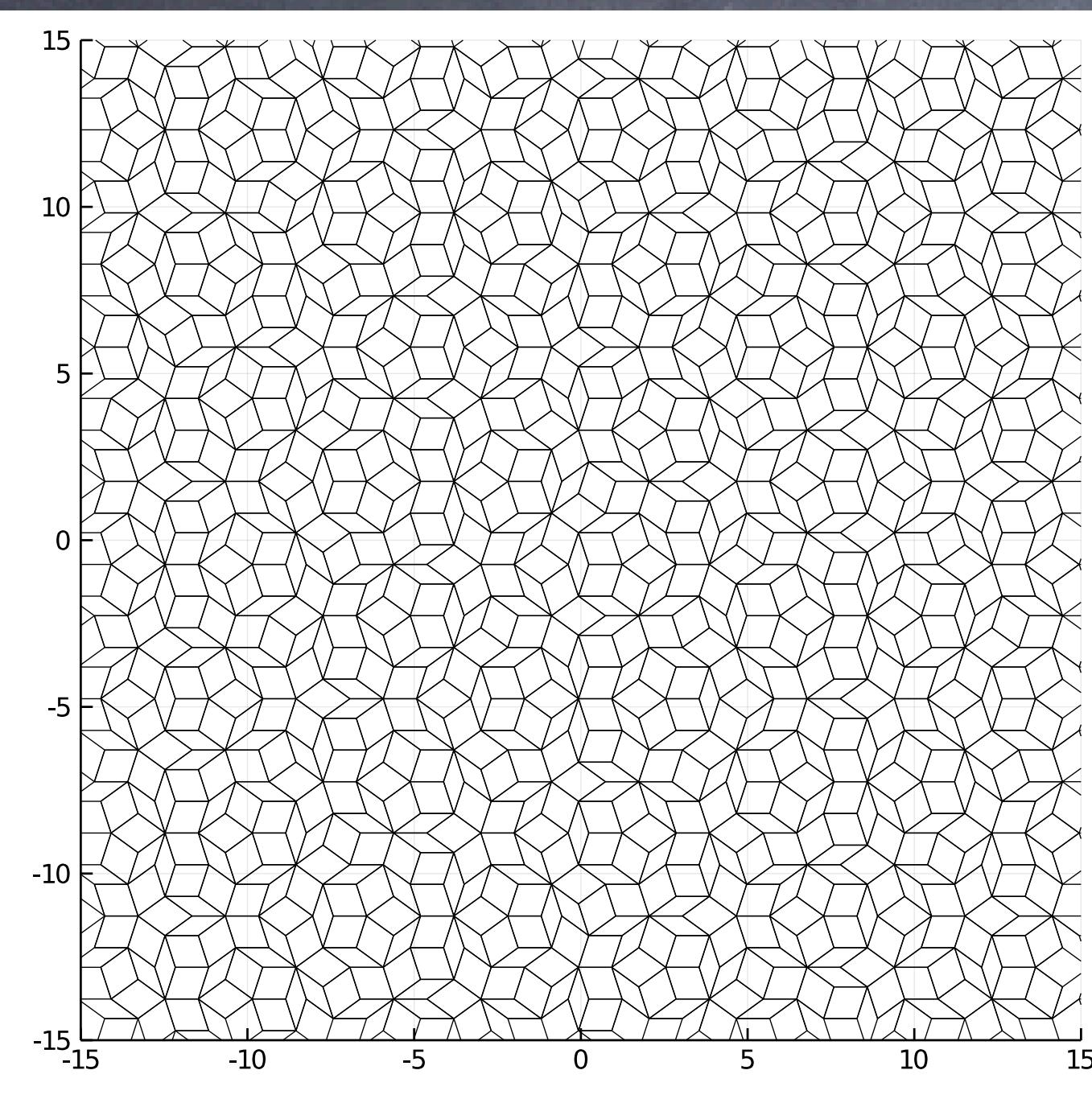
正12面体や正20面体の結晶構造

“「第二の不可能」を追え！——理論物理学者、ありえない物質を求めてカムチャツカへ”

ポール・J・スタインハート、みすず書房

# 準結晶の高次元性

## 2次元準結晶



## ペンローズタイリング

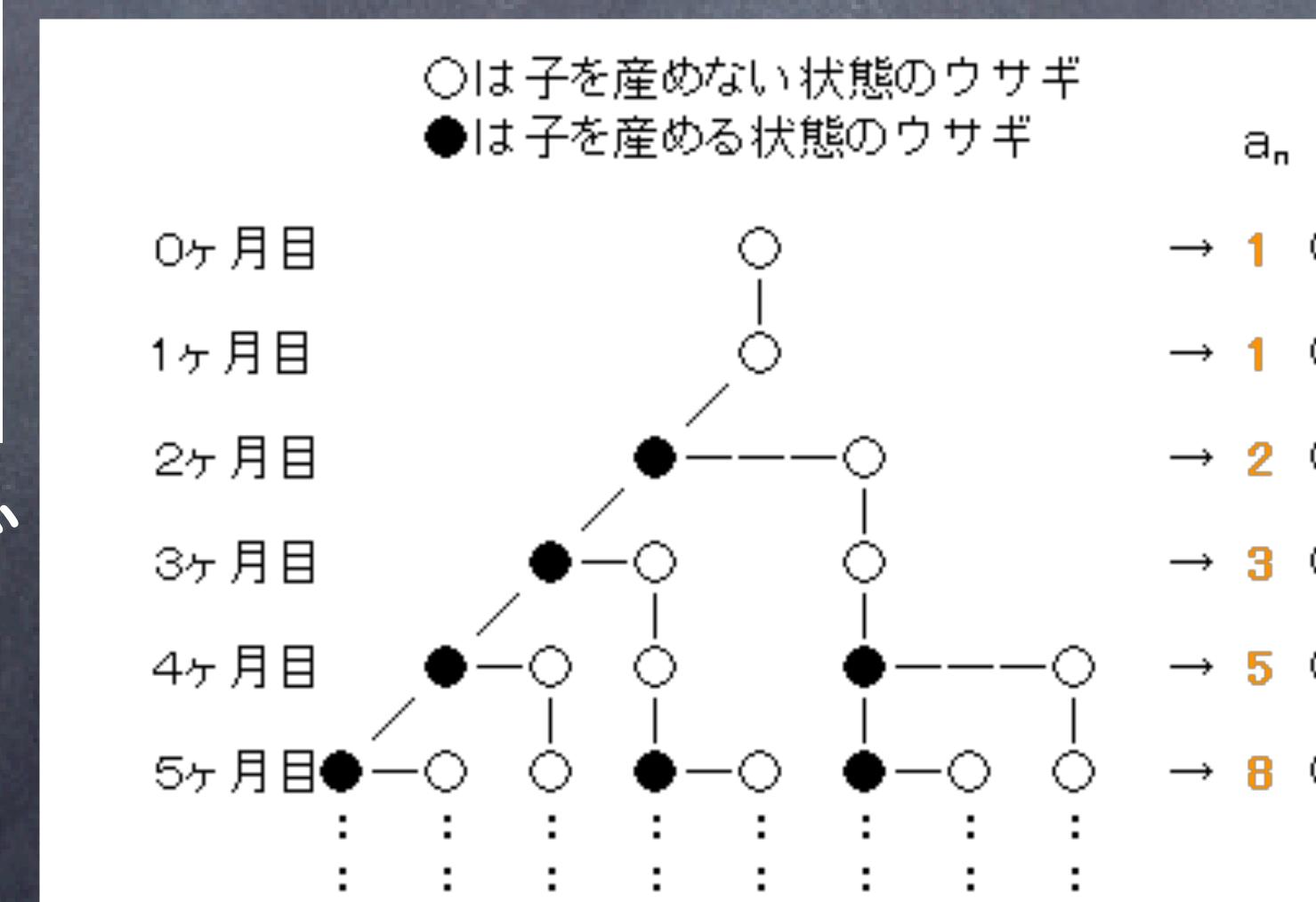
並進対称性を持たないが高い秩序を持つ

-> アモルファスとは大きく異なる  
この秩序の起源は何か？

-> 準結晶は高次元超格子の影として理解できる

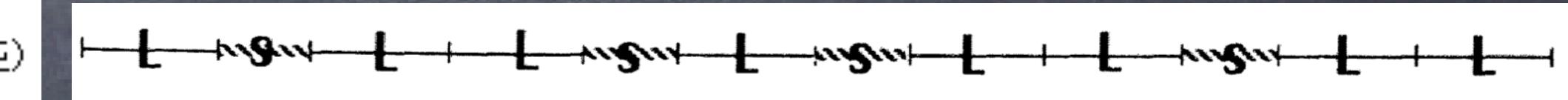
ペンローズタイリング -> 5次元超格子の2次元平面への断面

高次元( $n > 3$ )を想像するのは非常に困難なので、1次元準結晶を考える



## フィボナッチ格子

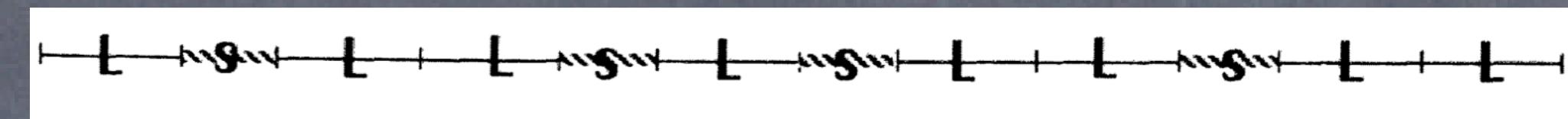
二種類の線分で構成される並進対称性のない構造



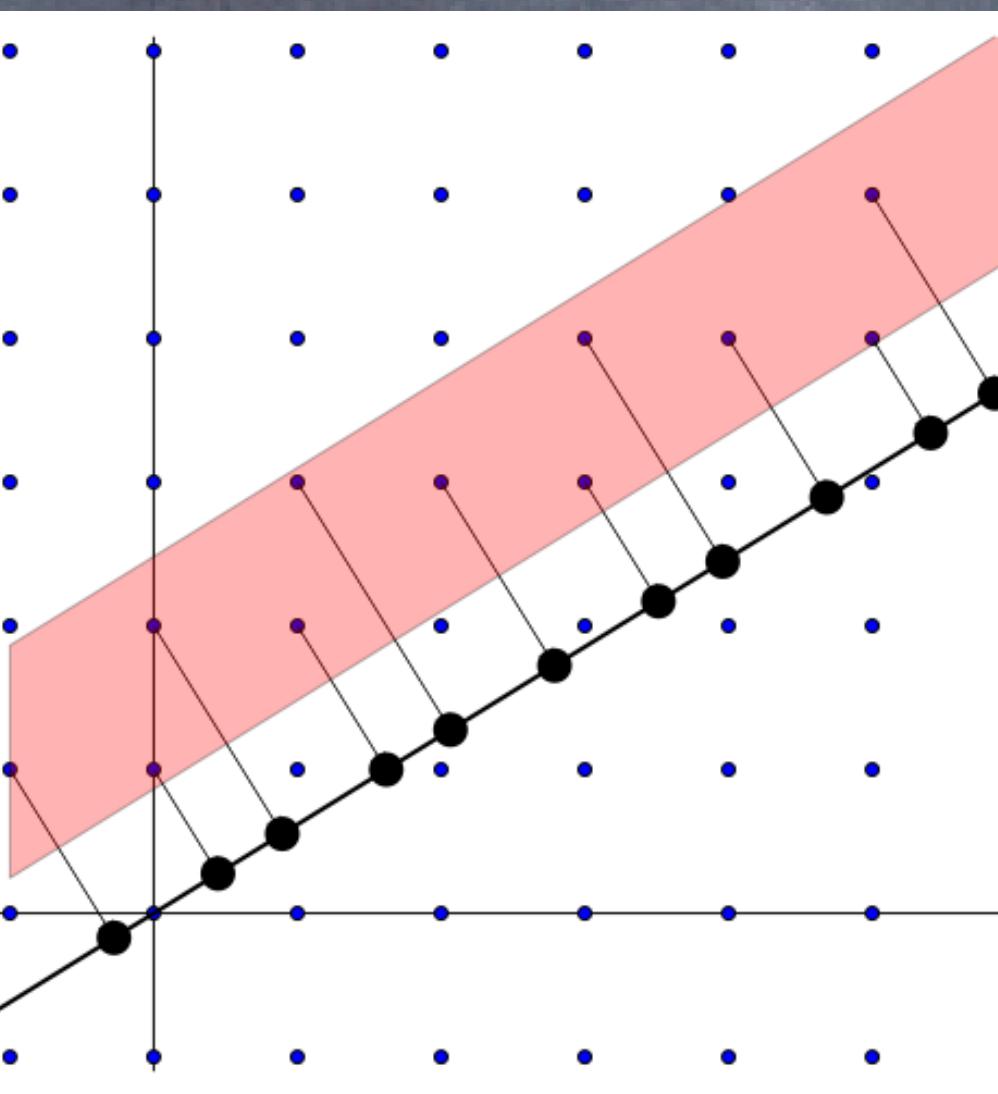
# 準結晶の高次元性

高次元( $n > 3$ )を想像するのは非常に困難なので、1次元準結晶を考える

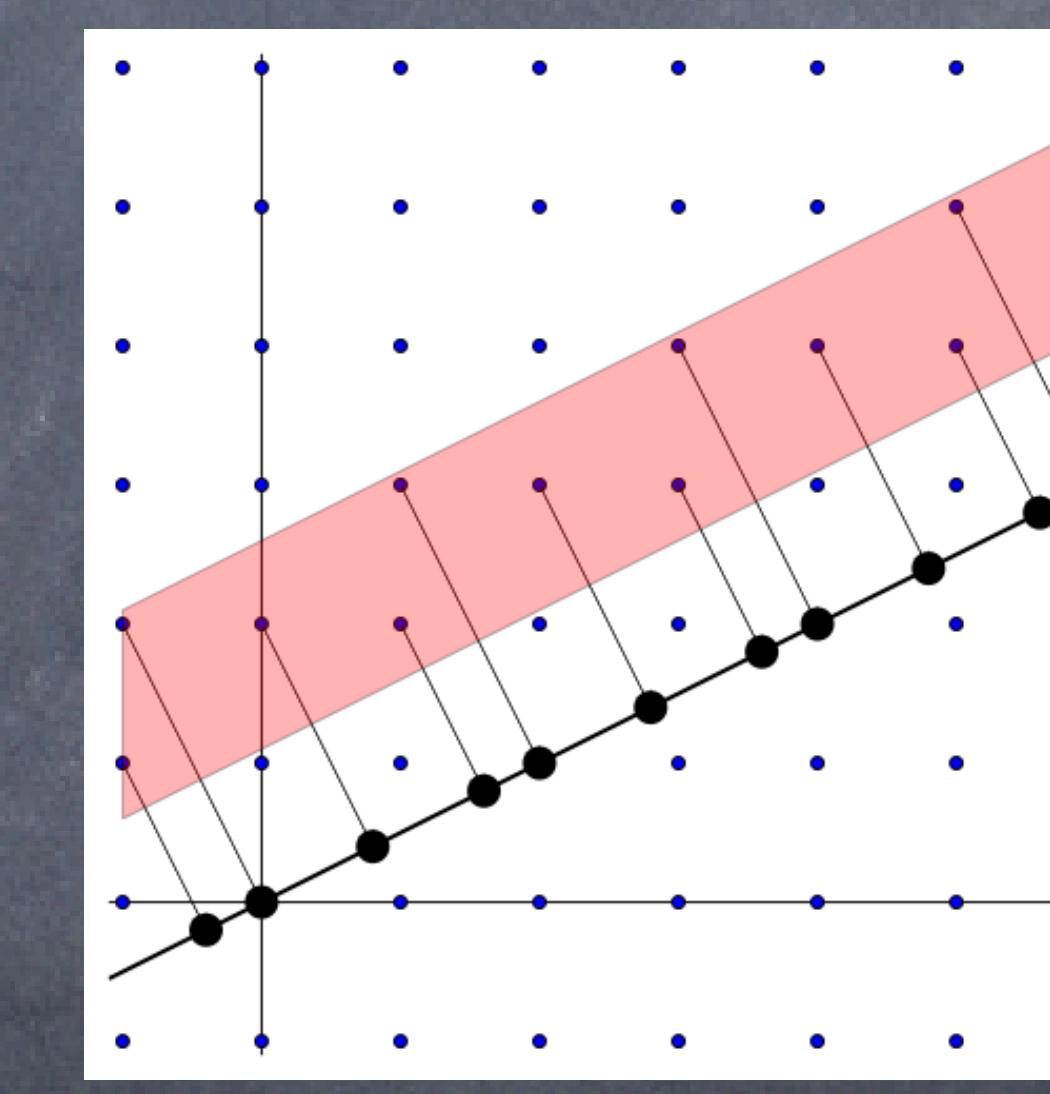
フィボナッチ格子 二種類の線分で構成される並進対称性のない構造



2次元超格子の傾きが黄金比の直線を引く  
ある”window”にある原子をこの直線に射影する -> フィボナッチ格子ができる



準結晶



近似結晶（周期性あり）

傾きを有理数にすると周期性  
のある格子（結晶）ができる

高次元空間の情報が実空間に射影されているのが準結晶

-> 現実に反映しているの？

# 異常高温比熱の謎

## 高温での固体の比熱

エネルギー等分配の法則 1自由度あたり  $k_B T / 2$ のエネルギー

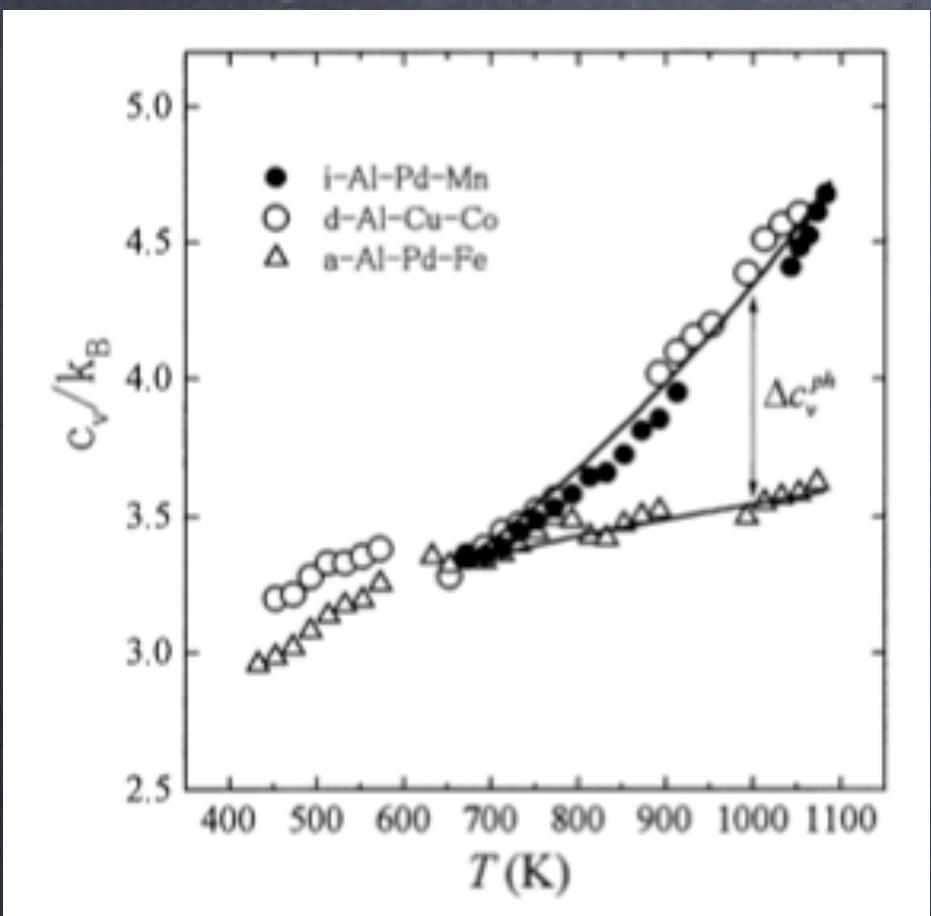
3方向運動エネルギー+3方向の振動の自由度

$$E = k_B T / 2 \times 6 = 3k_B T, C = dE/dT = 3k_B$$

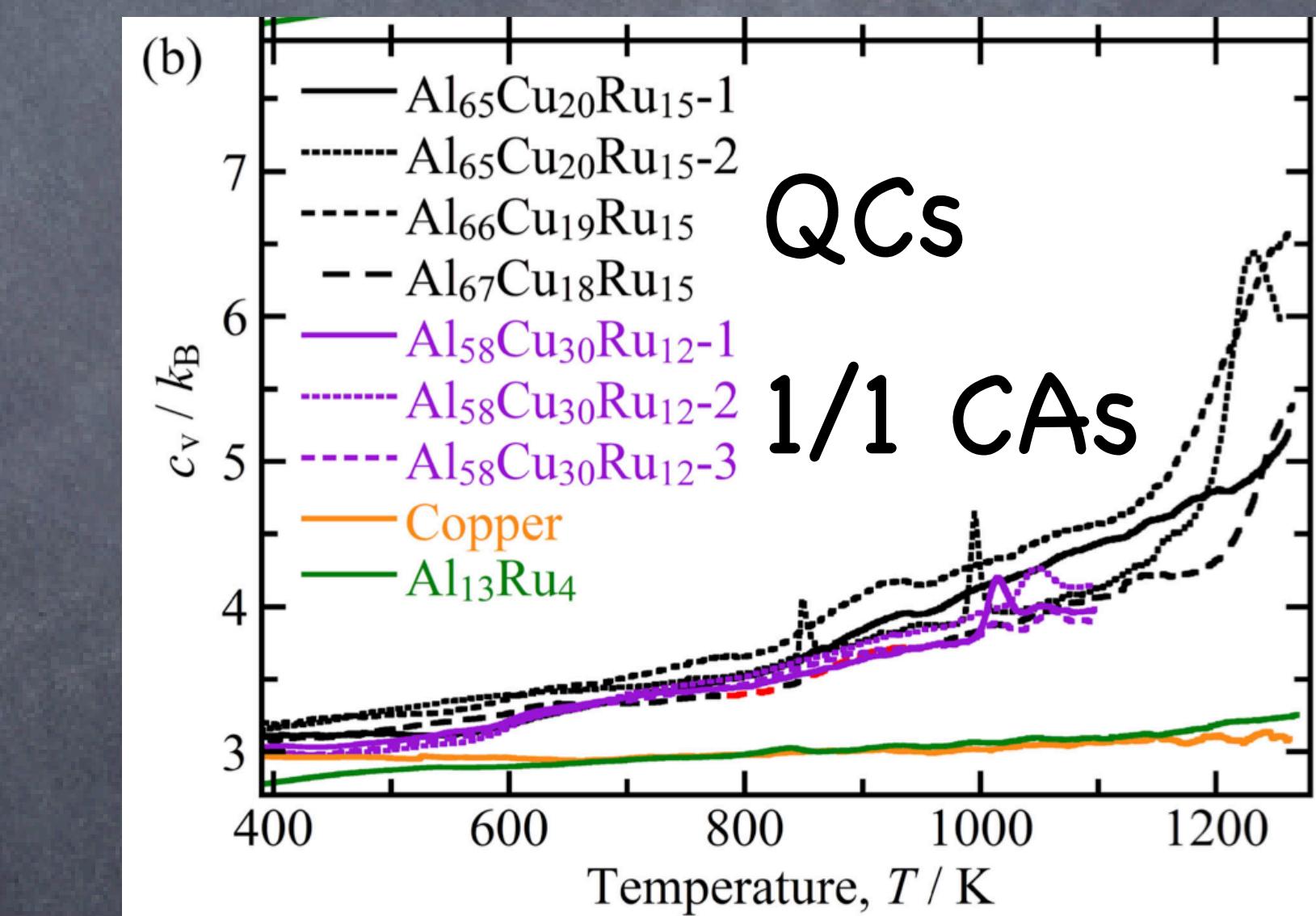
Dulong-Petit則

ほとんど多くの物質中で普遍的に成り立っていることが知られている

準結晶では、比熱が3を大きく超える！



Edagawa et al., Materials Science and Engineering A312 (2001) 293–298



準結晶が高次元性を持つから？？

# 比熱の計算

準結晶はユニットセルが無限大→第一原理計算ができない

近似結晶（準結晶に似ているが周期がある）：大きなユニットセル

第一原理MDは極めて困難

定積比熱  $C_V \propto \langle E \rangle^2 - \langle E^2 \rangle$

エネルギーの揺らぎの期待値から計算可能

非常に長い計算が必要

YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>CのフォノンDOS計算時：1ps

近似結晶の比熱評価ではこれでは短すぎた

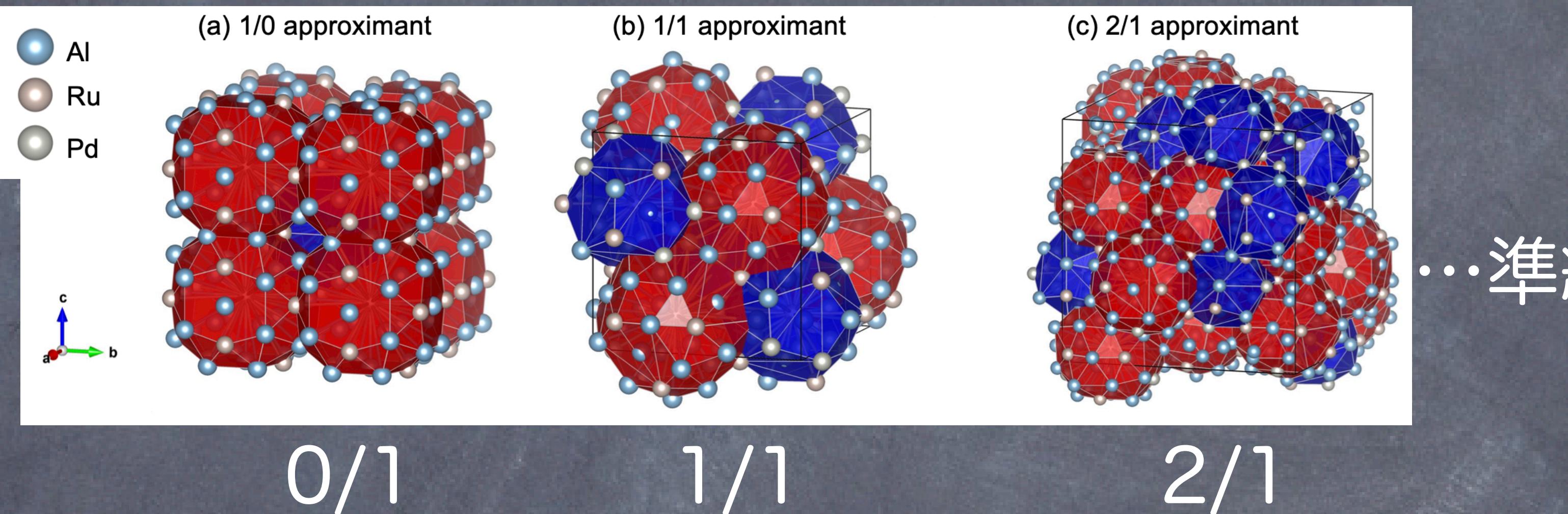
結局：数千ps ~ 数nsの超長時間のMDを実行

->機械学習MDをするしかない

# 考える系

## 準結晶の近似結晶 Al-Ru-Pd

近似結晶:局所的な構造は準結晶とよく似ているが、結晶としての周期をもつ



## 構造の作り方

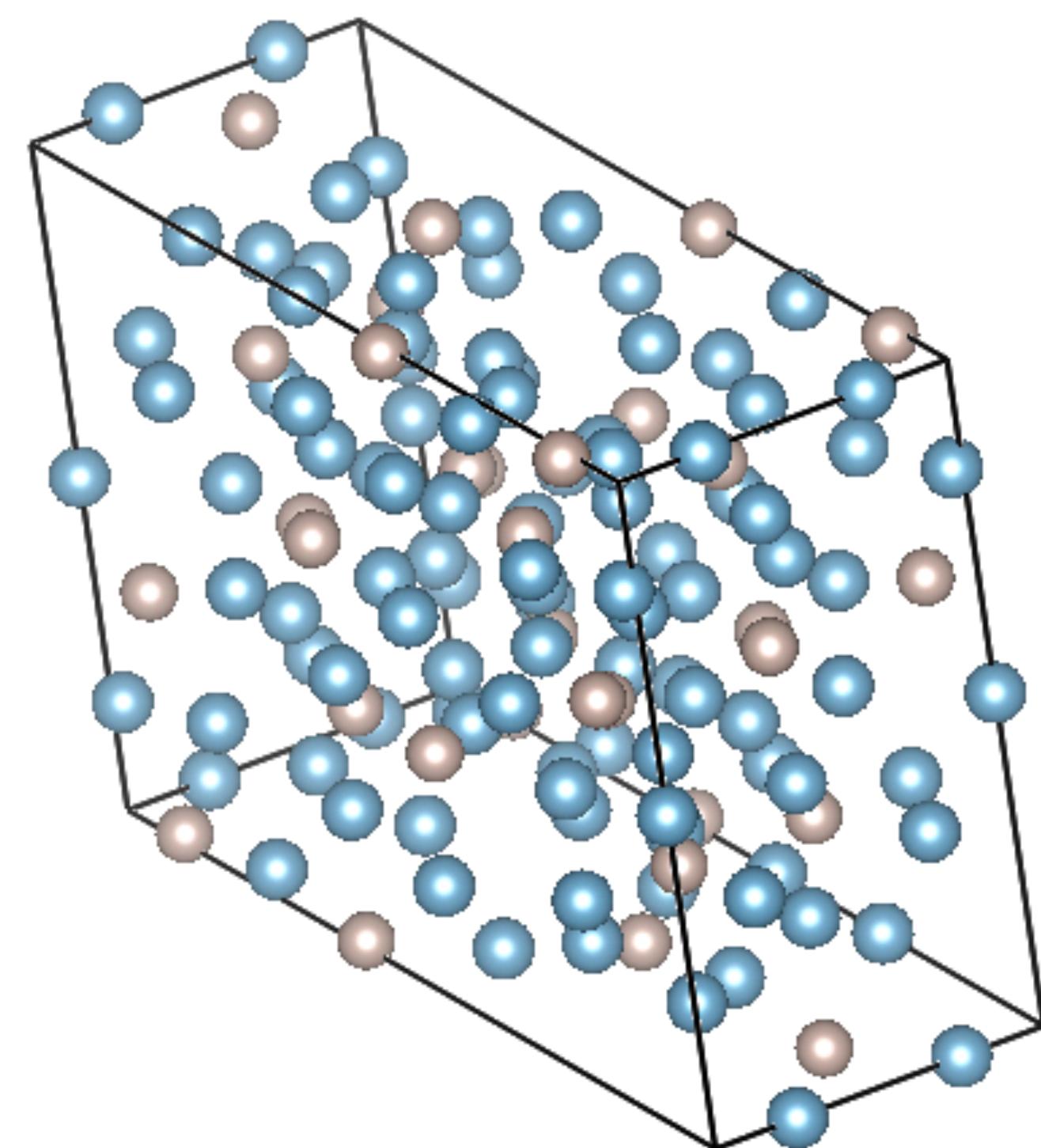
6次元空間の超格子を3次元空間に射影する

6次元空間の超格子の3次元空間の断面を考える

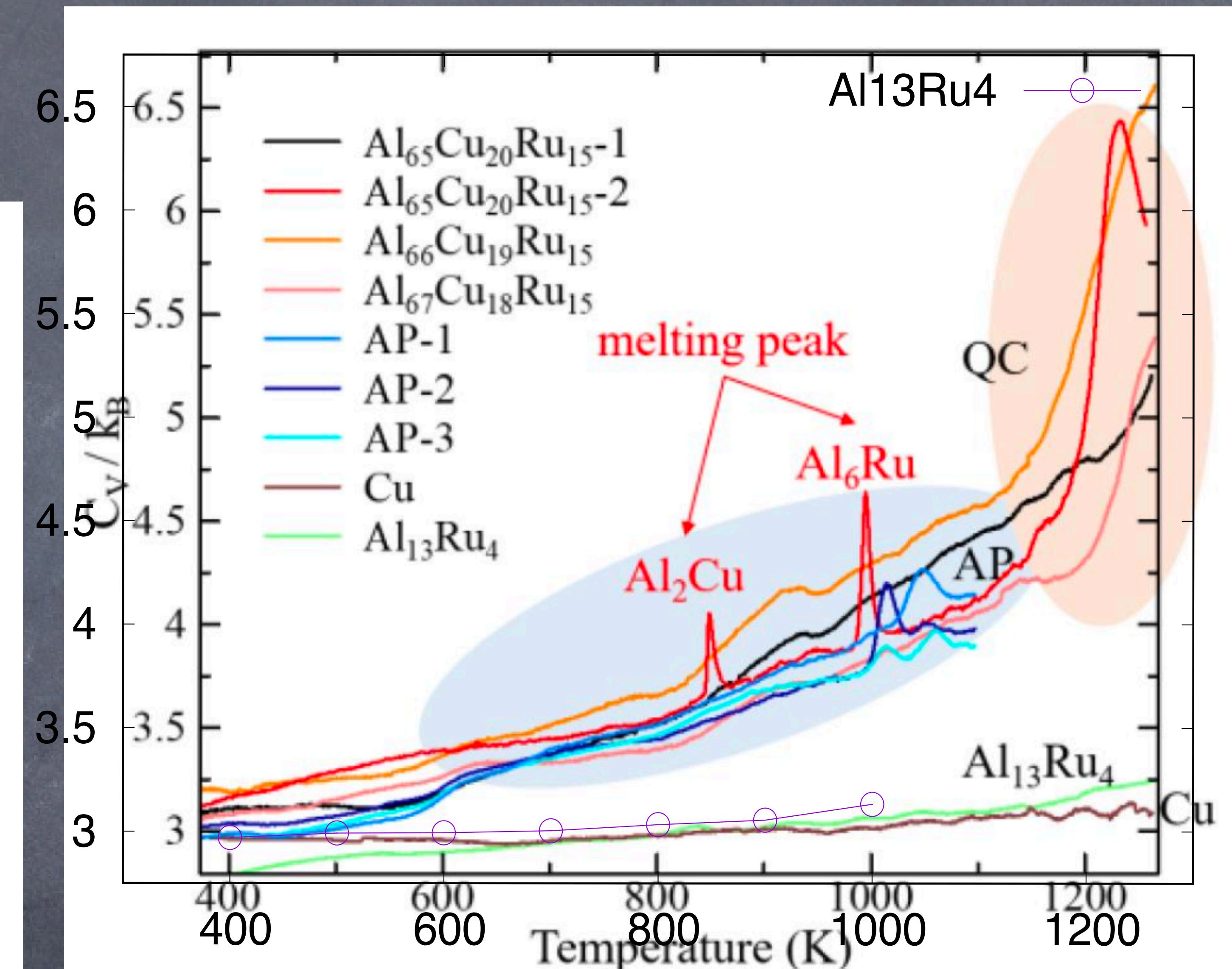
機械学習MDを行い、本当に比熱と高次元性が関連するか調べる

# Al<sub>13</sub>Ru<sub>4</sub>

102 atoms



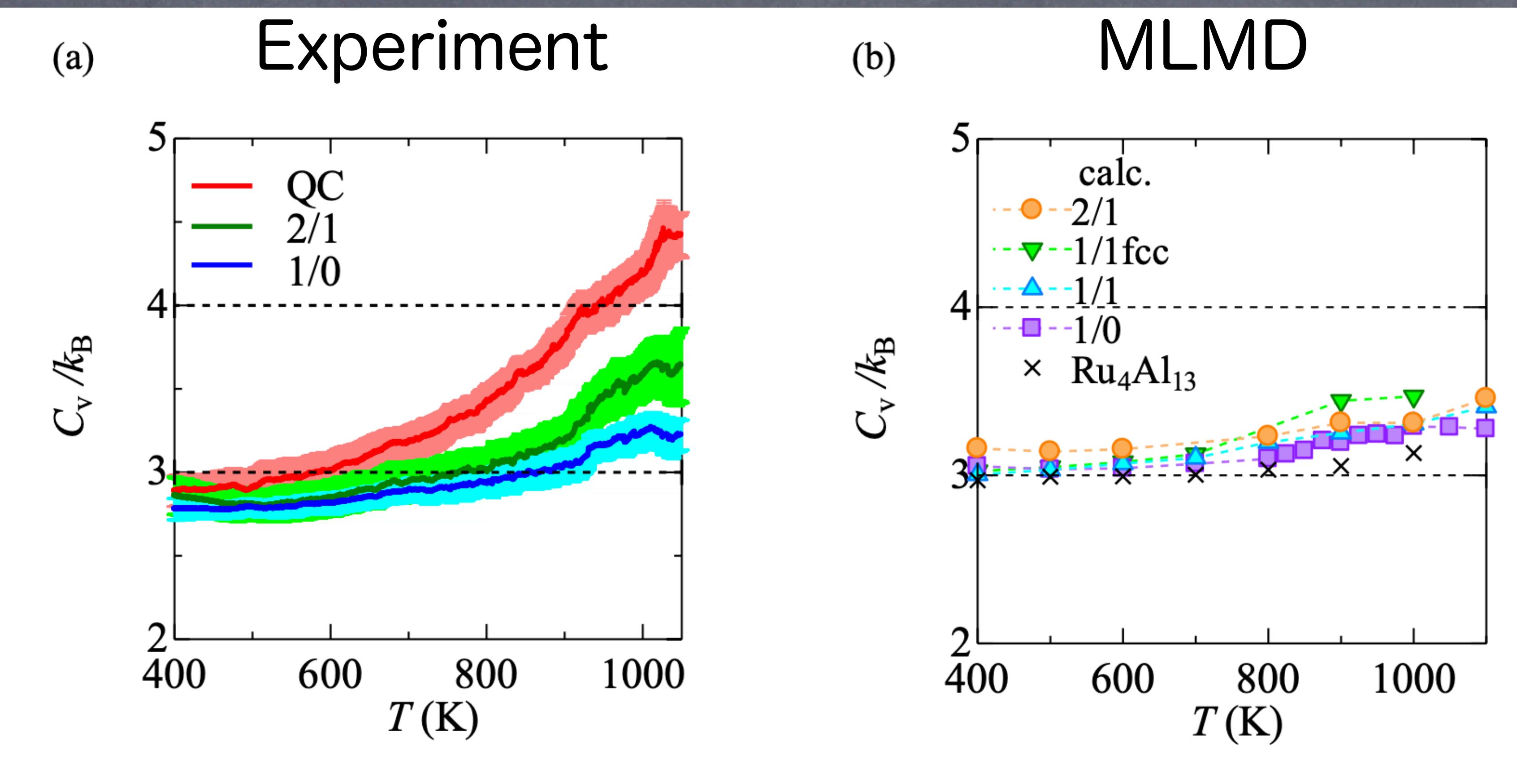
Dulong-Petit 値となる



温度依存性も含めて実験値とよく合う

# 実験とシミュレーション結果

Al-Ru-Pd



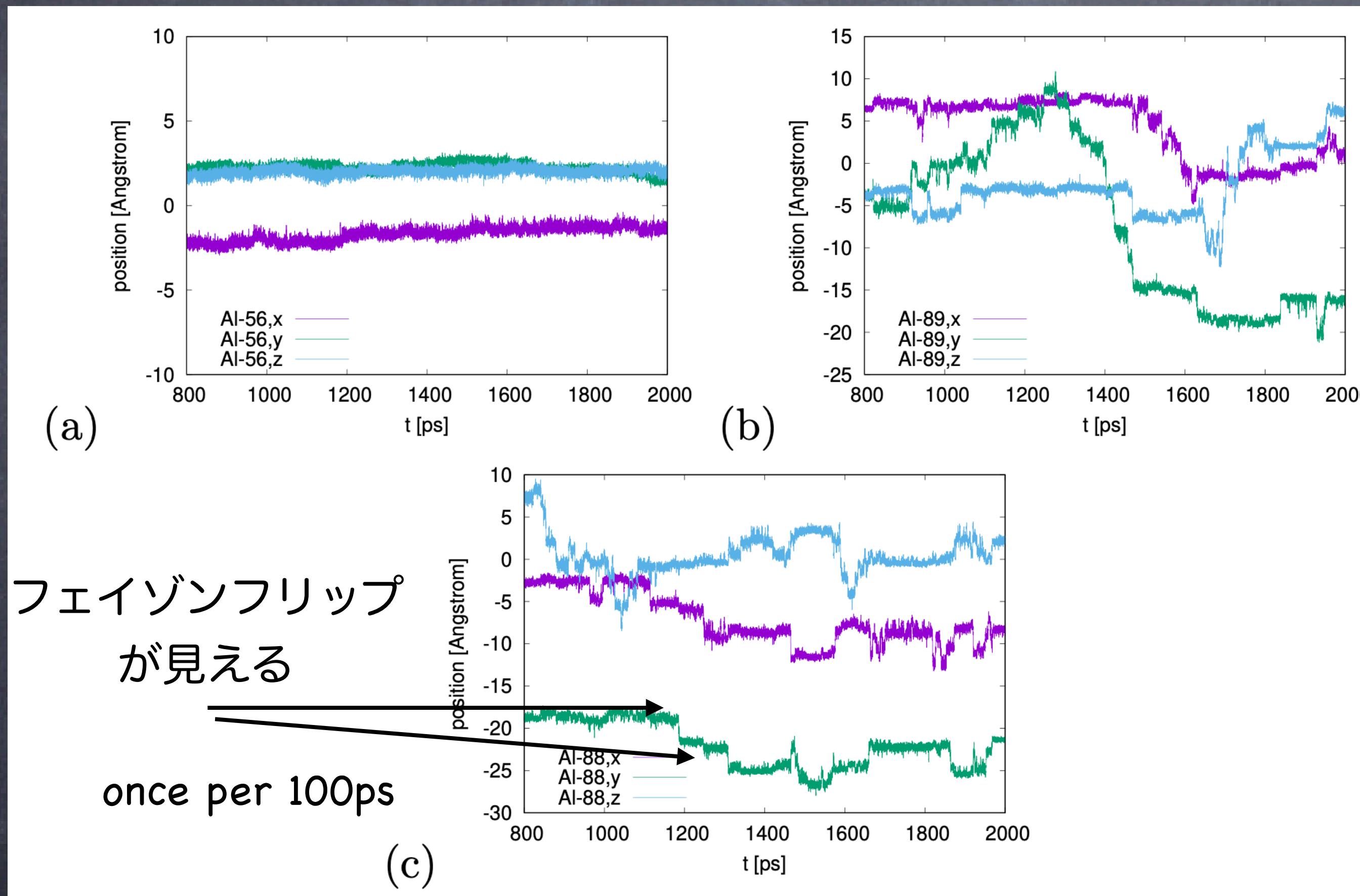
比熱が上昇する

シミュレーションはサイズ依存性がある

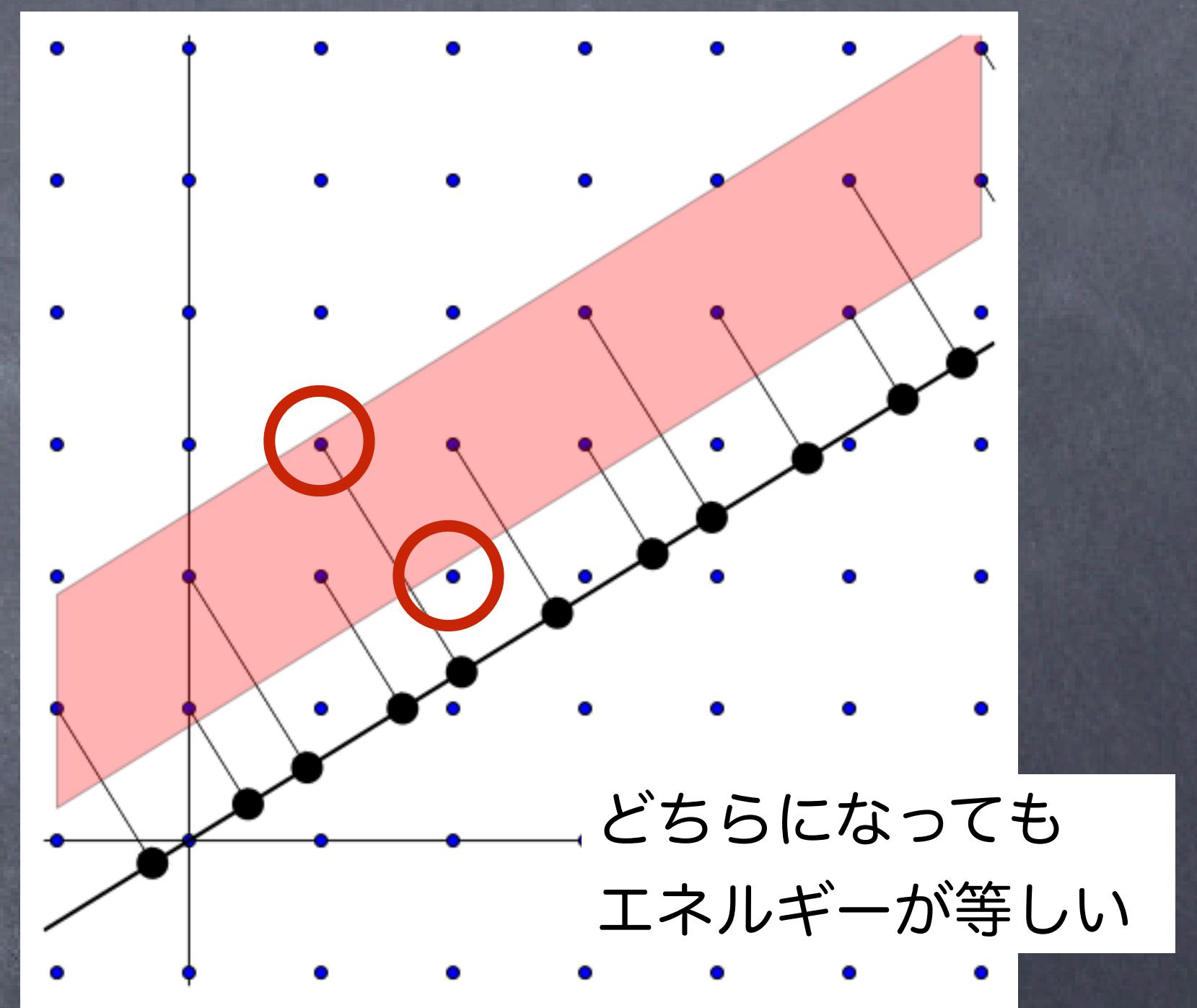
ユニットセルサイズを大きくすると比熱が上昇する傾向がある

# 原子拡散

AI原子が不思議な動きをしている



準結晶には”フェイゾン”  
という自由度がある



理論的にはエネルギー差はゼロ  
ただし、移動には障壁を超える必要はある

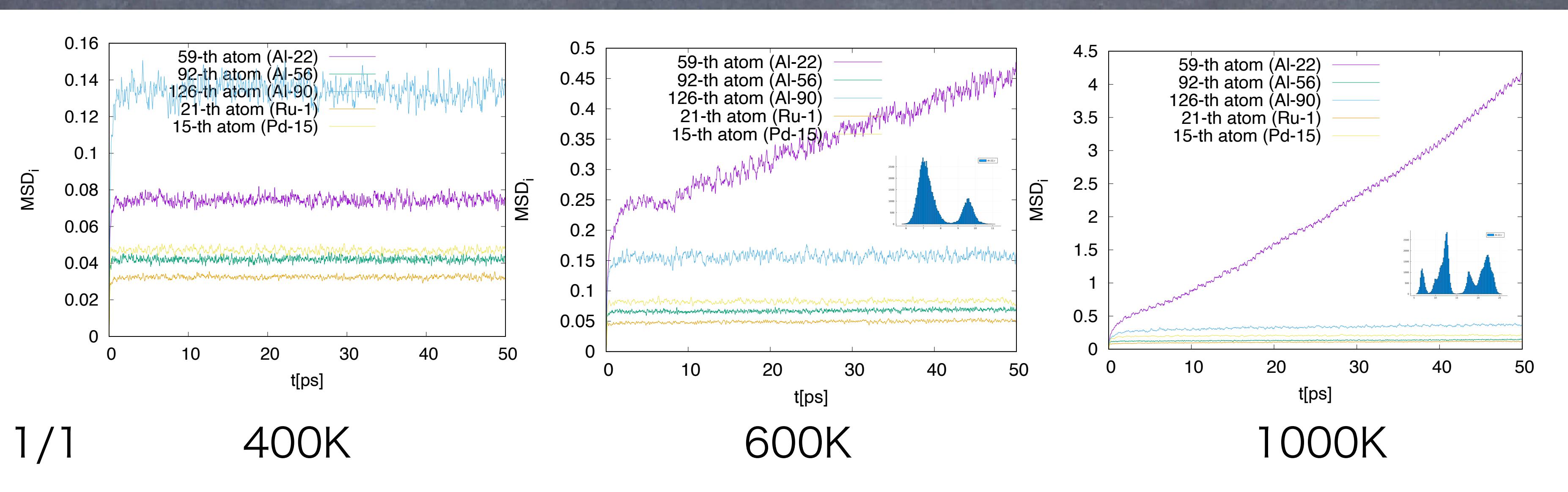
# 原子拡散

平均二乗変位

$$\text{MSD}(t) = (1/N) \sum_{j=1}^N \langle [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)]^2 \rangle$$

固体：一定値  $t \rightarrow \infty$

拡散：直線的振る舞い  $t \rightarrow \infty$

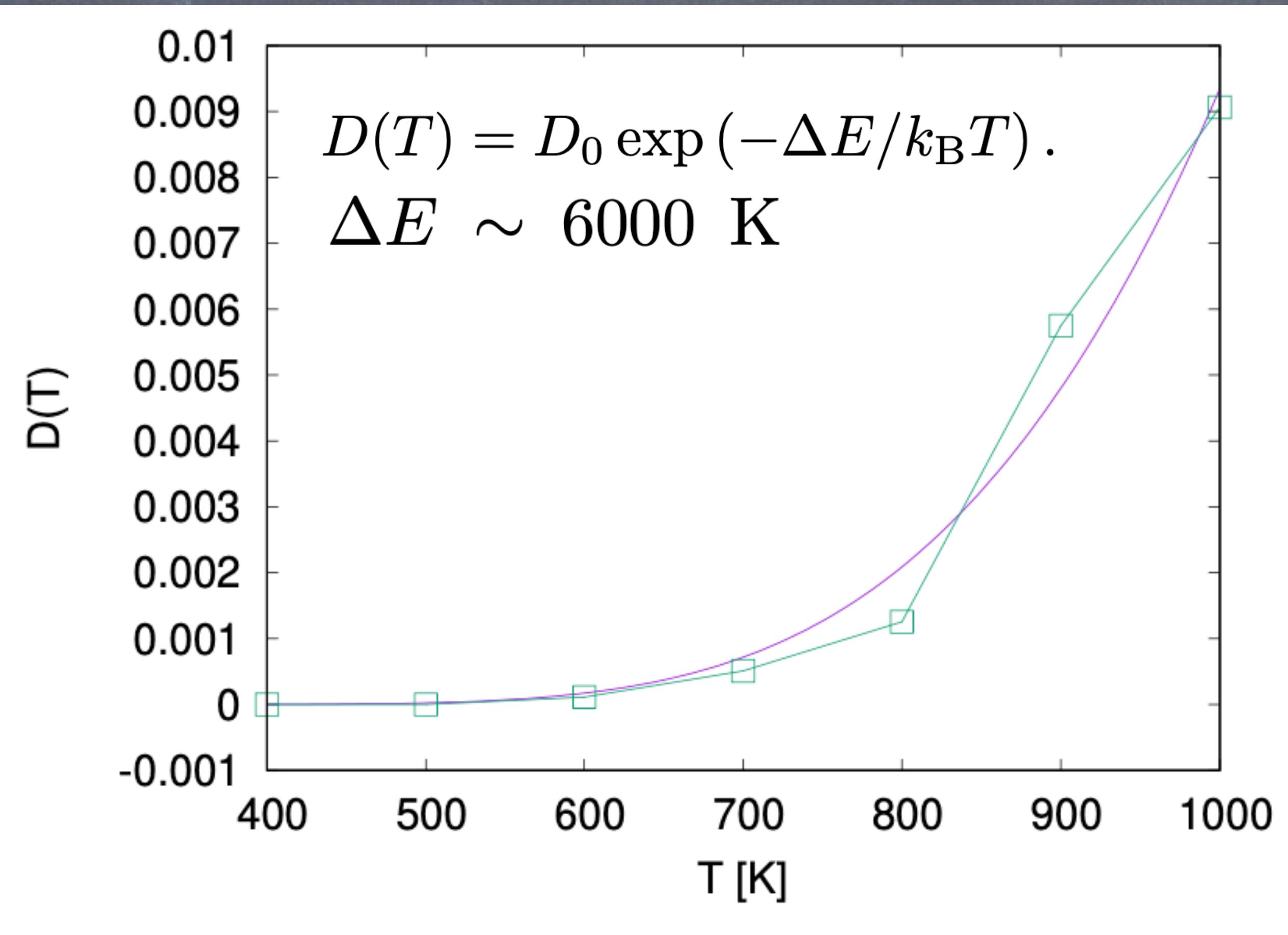


温度が上がるに従ってAI原子が動いていく！

# 拡散現象

Diffusion constant

$$D(T) \equiv (1/6) \lim_{t \rightarrow \infty} \text{MSD}(t)/t$$

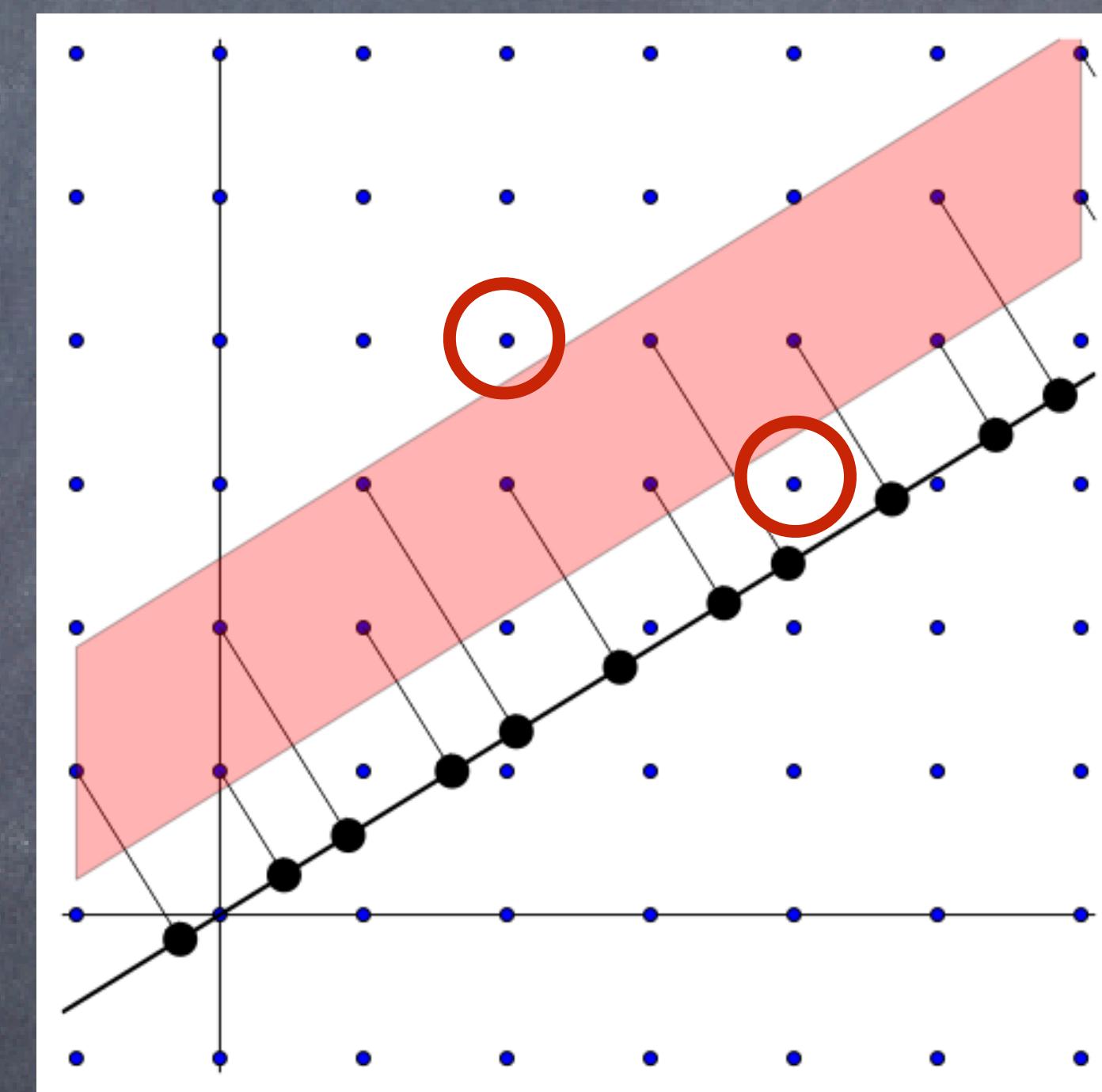
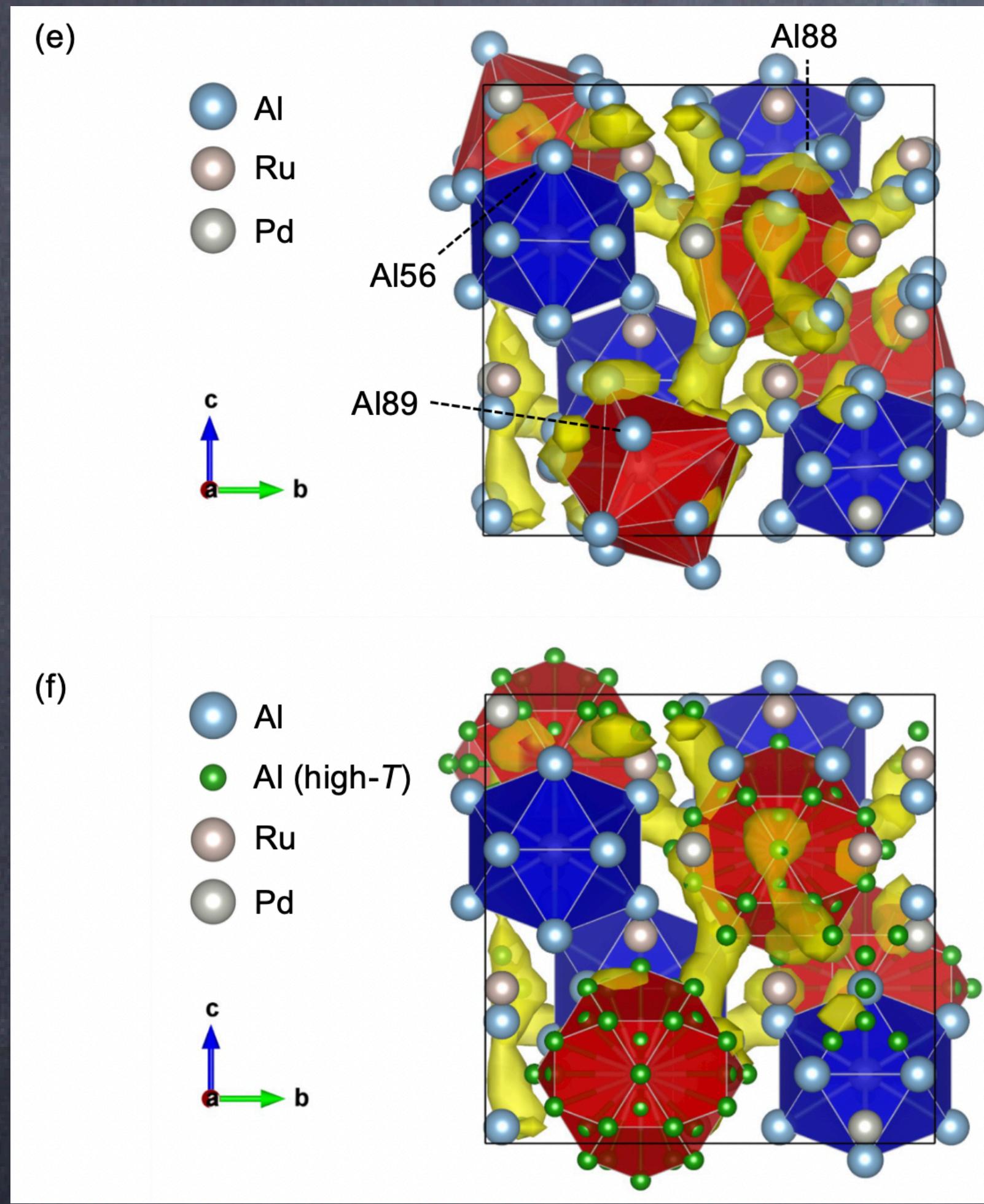


この拡散は何？

# 拡散の可視化

何らかの経路が見える

準結晶は高次元結晶の射影であることを思い出すと？



射影されていない原子が高  
次元空間に存在している？

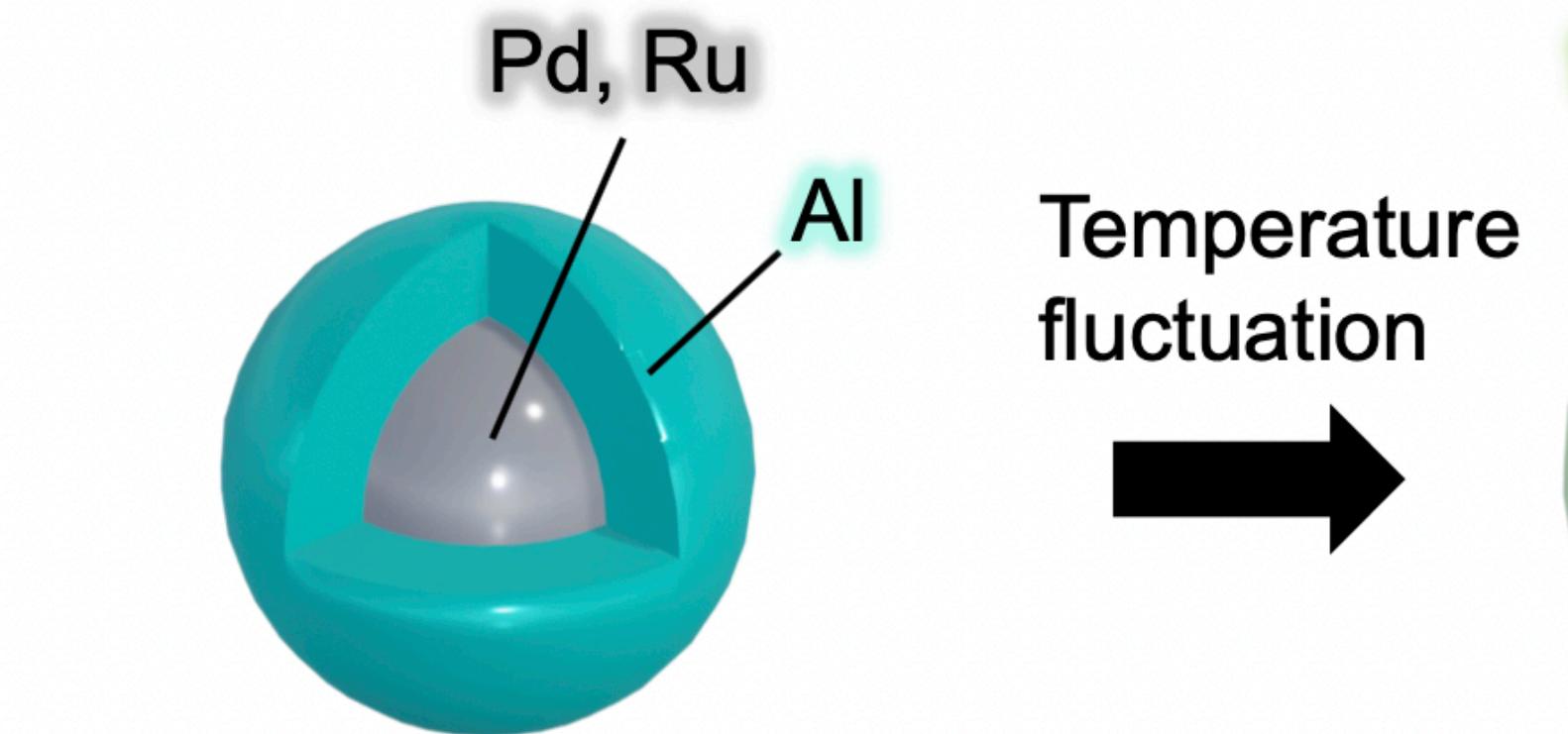
絶対零度ではある構造になる  
-> 有限温度では？

高次元空間の揺らぎ？

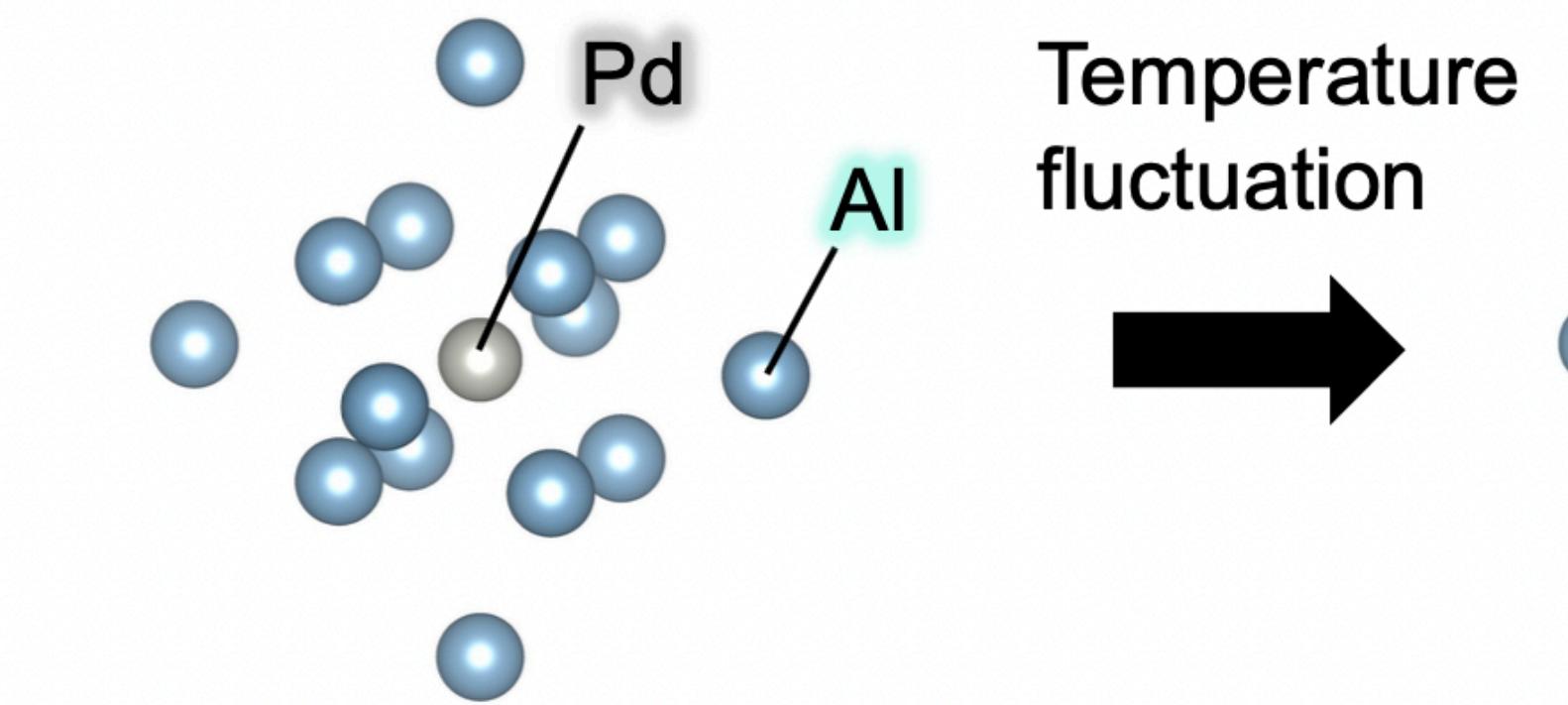
# 拡散の可視化

## 何らかの経路が見える

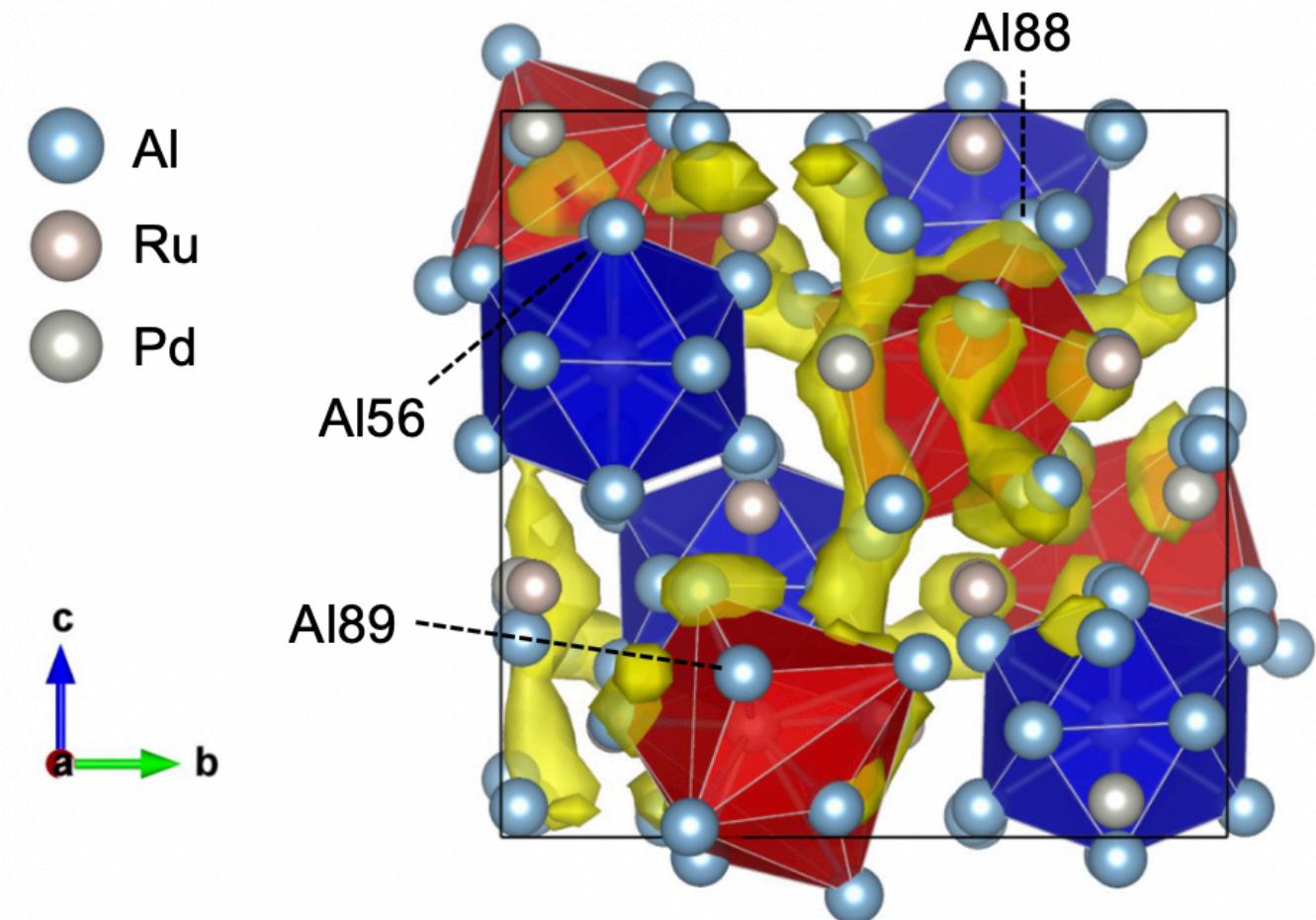
(a) 6D space hyper-atomic sites



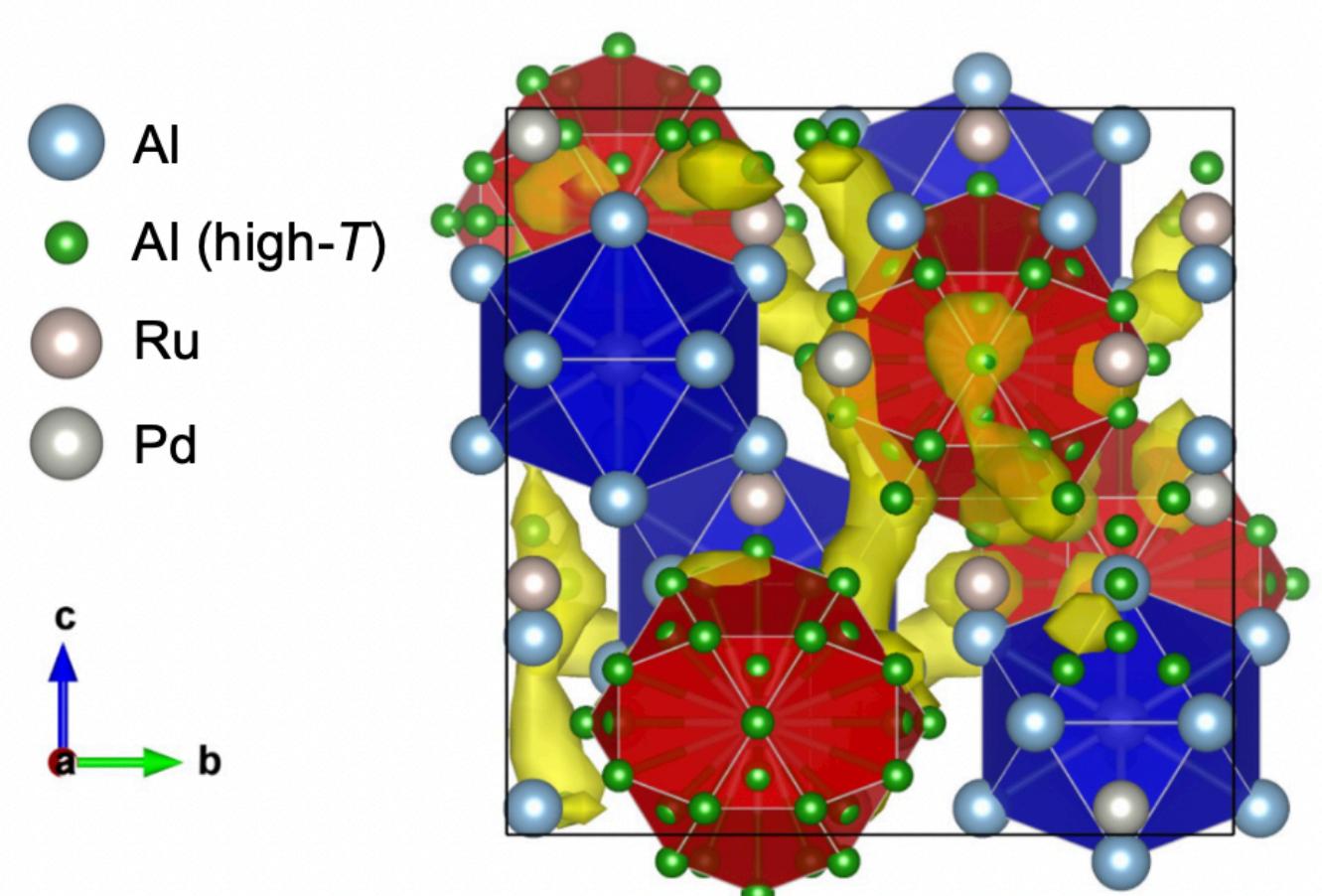
(b) 3D space atomic sites



(e)



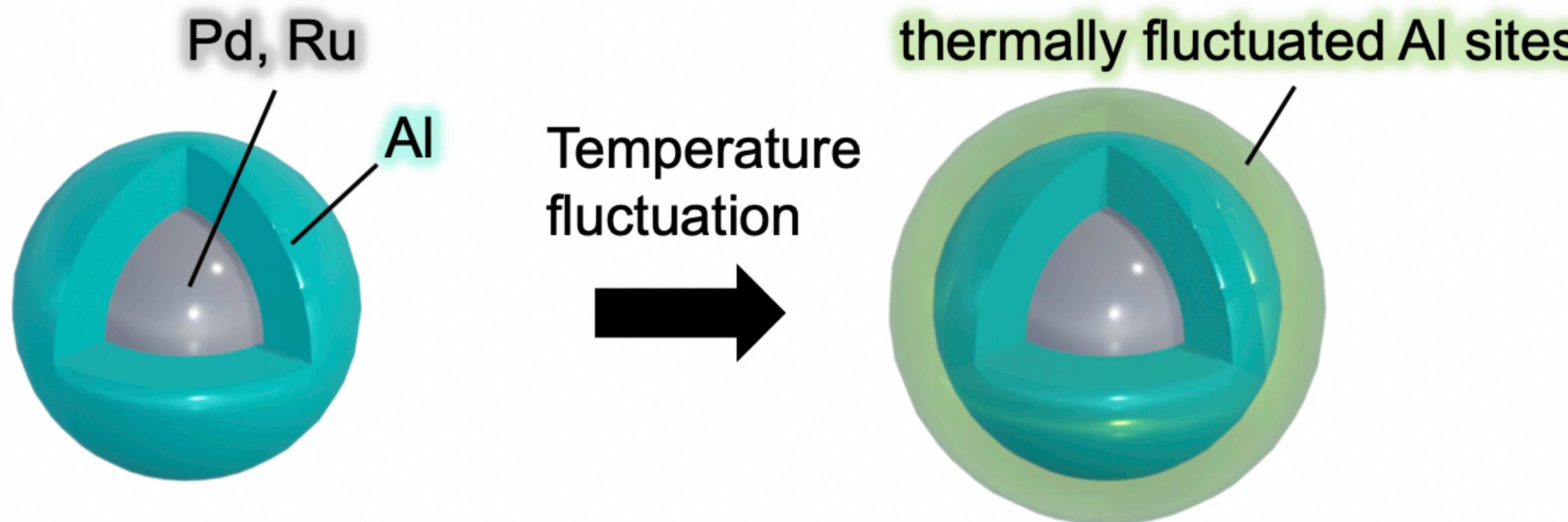
(f)



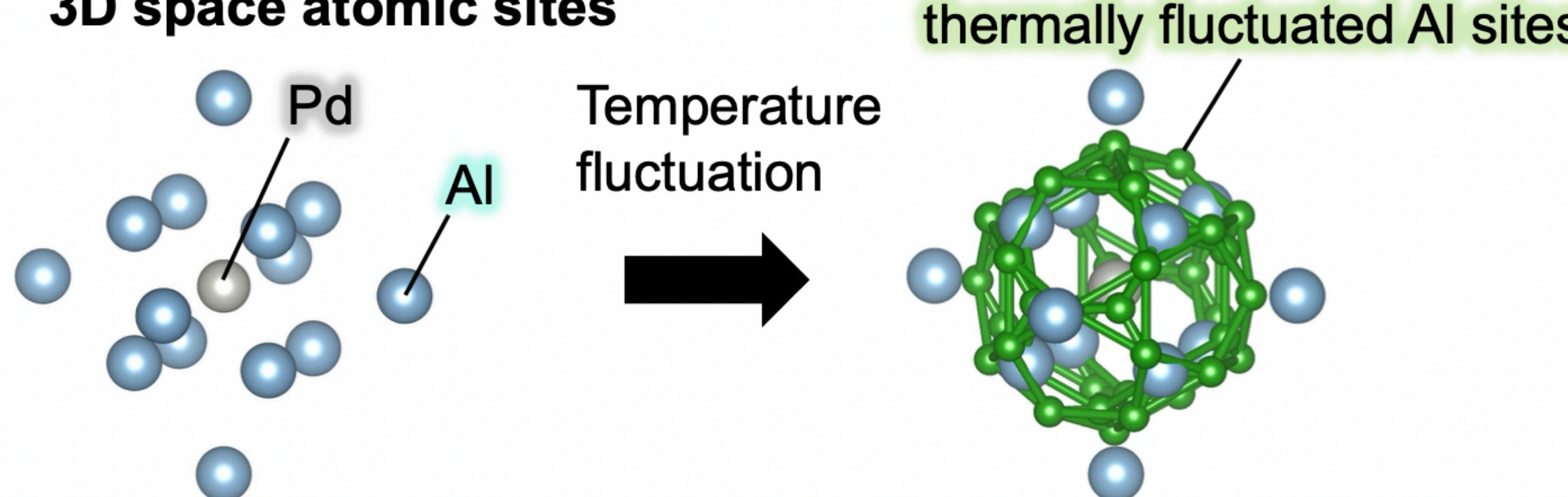
# 高温比熱の起源

何らかの経路が見える

(a) 6D space hyper-atomic sites



(b) 3D space atomic sites



フェイゾン自由度を  
新しいモードとみなすと  
拡散的南部ゴールドンストーンモード

M. Baggioli, Homogeneous holographic viscoelastic models and quasicrystals, Phys. Rev. Res. 2, 022022 (2020).

$$\omega = -iD(T)q^2 + \dots,$$

拡散定数Dが温度依存している

-> E(T)が温度依存する

-> C = dE/dTが温度依存する

比熱が上昇！

高次元空間での揺らぎが重要！

# 第2部のまとめ

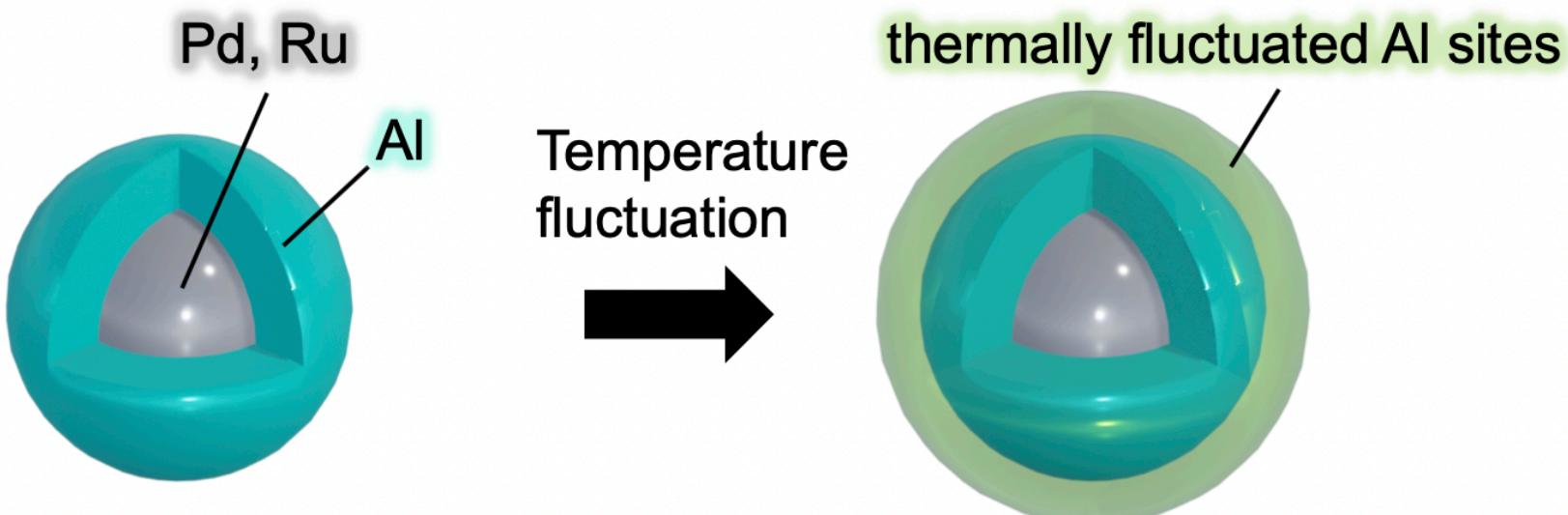
準結晶には並進対称性がない

高次元空間(5,6次元)の超格子を3次元空間に「切り出した」と思えば理解できる

比熱が3を大きく超えている！なぜ？

実験による比熱の測定と、同じ物質での機械学習MDを実行

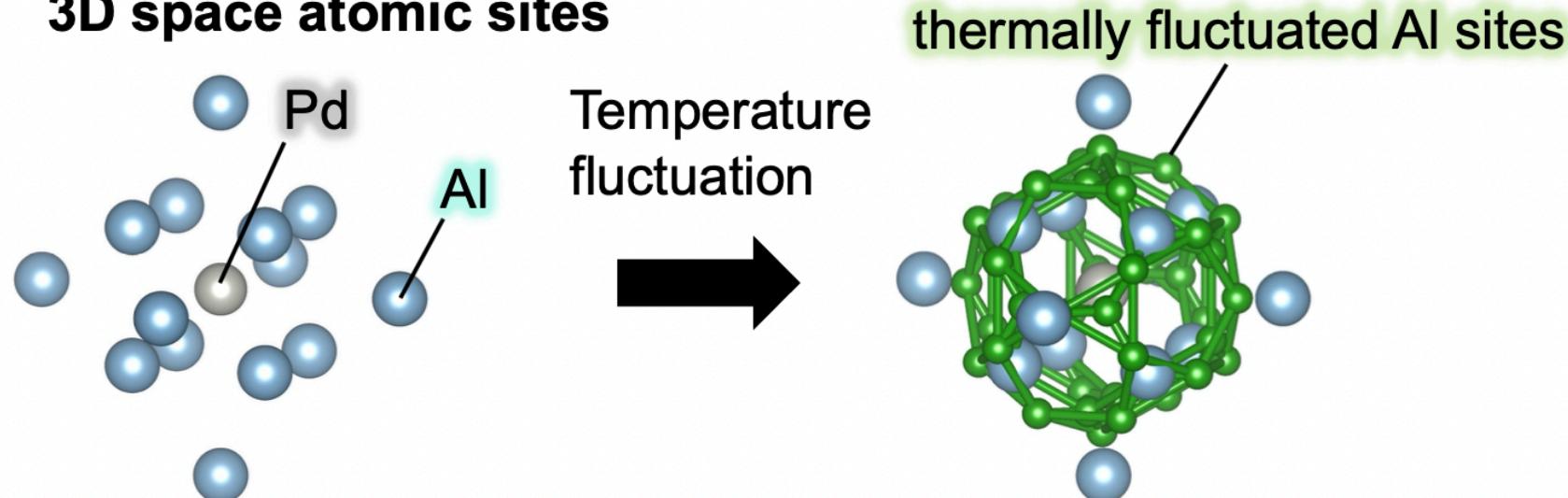
(a) 6D space hyper-atomic sites



-> 機械学習MDで定性的に異常高温比熱を再現

原子の移動の時間変化を追いかけた

(b) 3D space atomic sites



有限温度になった時、高次元性が顔を出す

-> 射影されていない原子が温度揺らぎで出てくる

まとめ

# まとめ

## 機械学習分子シミュレーション

3次元連続空間に置かれている原子の情報をどのようにネットワークに入れ込むか

->非常にさまざまな手法が登場している

## 準結晶における高次元性の検出

高次元空間(5,6次元)の超格子を3次元空間に「切り出した」と思えば理解できる

機械学習MDで定性的に異常高温比熱を再現

原子の移動の時間変化を追いかけた

有限温度になった時、高次元性が顔を出す

->射影されていない原子が温度揺らぎで出てくる