

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05208

研究課題名(和文) 機械学習分子シミュレーションと実験による粘土鉱物界面水物性の解明

研究課題名(英文) Studies of clay minerals-water interface by machine learning molecular dynamics simulations and experiments

研究代表者

奥村 雅彦 (Okumura, Masahiko)

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・研究主幹

研究者番号：20386600

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：機械学習分子動力学法は、近年発達が目覚ましい機械学習の技術を利用して高精度なシミュレーションを低計算コストで実現する新手法である。本研究では、珪酸塩鉱物の一種であるトバモライトの機械学習分子動力学法による物性評価に世界で初めて成功した。また、粘土鉱物の一種であるカオリナイトについても機械学習分子動力学法によるシミュレーションに成功し、特に、既存のシミュレーション手法では再現できなかった粘土鉱物の特徴的な微細構造の再現に成功した。さらに、既存のシミュレーション手法では計算コストが高すぎたり精度が低すぎたりして再現できなかった粘土鉱物の構成原子の振動特性の実験結果の再現に世界で初めて成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果により、珪酸塩鉱物に最新のシミュレーション手法である機械学習分子動力学法が適用可能であり、既存のシミュレーション手法を凌駕する性能が示された。本研究の結果は、多くの種類が存在する粘土鉱物に対して機械学習分子動力学法シミュレーションによる詳細解析の基礎であり、この分野の今後の発展の礎となるものである。粘土鉱物は環境中の汚染物質等を良く吸着するため、汚染物質等の環境中移動に大きく影響を及ぼすことが知られている。多くの汚染物質の粘土鉱物への吸着様態を知るためには、実験だけでなくシミュレーションも不可欠な手法となっており、本研究は、将来の汚染物質の詳細環境動態解析につながる。

研究成果の概要(英文)：Machine learning molecular dynamics (MLMD) is a new molecular simulation method with high accuracy and low computational cost. In this study, we succeeded in the MLMD of tobermorite minerals. In addition, we also succeeded in the MLMD simulation of kaolinite, one of the clay minerals. These simulations revealed the physical properties of these materials, which the existing methods failed to evaluate accurately. For example, the microscopic structure of the clay minerals and the vibrational property of the atoms in the clay minerals were evaluated by the MLMD successfully.

研究分野：地球化学

キーワード：機械学習 分子動力学法 粘土鉱物 珪酸塩鉱物

1. 研究開始当初の背景

粘土鉱物は環境中に多く存在する層状物質で、その表面は原子スケールで平坦な構造を持っているため、固液界面の性質を調べるのに適している。実際、いくつかの古典分子動力学法シミュレーション研究が実施されており、粘土鉱物-水界面の物性の一部が明らかになりつつある。しかし、古典分子動力学法は本来量子力学的な存在である原子やイオンを古典力学の質点とみなすという非常に大胆な近似に基づいており、原子間の相互作用も“力場”と呼ばれる非常に簡単な関数の組み合わせを用いている。力場はいくつかのパラメーターを含んでおり、そのパラメーターは実験結果の一部を再現するように研究者の経験に基づいて調整されており、それらは「経験的パラメーター」と呼ばれている。そのため、古典分子動力学法では、計算結果は“力場”に強く依存する事が知られており、実際、先行研究では粘土鉱物-水界面の水分子の分布は力場に依存することが報告されている。粘土鉱物のシミュレーションに良く用いられているシミュレーション手法として、原子核だけを古典力学の質点と見做し、電子を量子力学的に扱う“第一原理計算”がある。この手法は、力場とは異なり、経験的パラメーターを含まず、様々な物質に対して高い精度で実験結果を再現することが知られているが、電子の量子力学計算を実施する必要があるため、計算コストが高い。一般に、固液界面は大量の水とある程度の面積を持つ固体表面のシミュレーションが必要とされるため、計算コストが高い第一原理計算で固液界面のシミュレーションを実施した研究はまだない。

近年、計算機の発展により機械学習の一種であるディープラーニングが実用的な技術となり、様々な場面で用いられている。これらの最近の機械学習の発展は目覚ましいものがあるが、このブームの少し前、2007年に、BehlerとParrinelloによって、第一原理計算の結果を学習した人工ニューラルネットワークを用いて、高精度な計算を低計算コストで実現する「機械学習分子動力学法」が提案された[1]。この手法はいわゆるディープラーニングではなく、構造が単純な数層の人工ニューラルネットワークを用いる手法であるが、これまでの研究でシンプルな構造の人工ニューラルネットワークでも十分良い性能が得られることがわかっている。この手法は、人工ニューラルネットワークの入力次元が原子種数に対して冪で増加するため、比較的少ない原子種数(主に2種類程度)に対して適用されてきた。また、原子配置を入力とし、ポテンシャルエネルギー(原子間の相互作用エネルギー)を出力とする人工ニューラルネットワークを構築するため、原子配置が単純な物質に主に用いられてきた。このような状況において、比較的多くの原子種(4種類以上)を含み、比較的複雑な形状を持つ珪酸塩鉱物、そしてその鉱物-水界面に機械学習分子動力学法が適用された例はなく、その性能だけでなく、適用可能性すら不明な状況であった。

粘土鉱物-水界面における水分子の構造の実験研究については、主にX線反射率法(X-ray reflectivity)が用いられており、この手法では表面から垂直方向への電子密度分布等が測定されている。一方で、近年、周波数変調原子間力顕微鏡(frequency modulation atomic force microscopy)によって、より詳細な水分子の分布が測定されている[2]。しかし、粘土鉱物種や表面に吸着したカチオンの種類等について系統的な測定は行われていなかった。

2. 研究の目的

上記のような背景のもと、本研究では、粘土鉱物と粘土鉱物-水界面に対して機械学習分子動力学シミュレーションを実施し、古典分子動力学法や第一原理計算では不可能だった、高精度な物性評価、表面水分子の性質の解明を目的とした。また、周波数変調原子間力顕微鏡を用いて、粘土鉱物-水界面の系統的な観測を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、機械学習分子動力学法の教師データの作成にVienna Ab initio Simulation Package (VASP) [3]を用い、機械学習ポテンシャル(人工ニューラルネットワーク)の学習には、オープンソースソフトウェアのn2p2 [4]を用いた。そして、学習済ポテンシャルを用いた機械学習分子動力学シミュレーションには、Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) [5]にn2p2のLAMMPSプラグインを組み合わせ使用した。計算は日本原子力研究開発機構のスーパーコンピュータHPE SGI8600を用いた。

周波数変調原子間力顕微鏡実験は京都大学および立命館大学で実施した。

4. 研究成果

(1) 粘土鉱物-水界面については、まず、粘土鉱物と同じ珪酸塩鉱物であるトバモライト (tobermorite) を対象に、機械学習分子動力学シミュレーションを実施した。水分子を含まない元々のトバモライト構造について、3種類存在するトバモライト(9、11、14)のVASPによるNVT第一原理計算分子動力学法シミュレーションを300、500、1000Kで実施した計算結果と±5%変形を加えた構造の計算結果を教師データとした。また、トバモライト-水界面の教師データとして、トバモライト14を基に作成した小孔構造について、NVT第一原理分子動力学シミュレーションの結果に加え、バルクの水と氷のNVT第一原理分子動力学法の結果を教師データに加えた。これらの第一原理計算にはPerdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 一般化勾配近似交換相関汎関数[6]を用いた。最終的に78,514のデータの90%を教師データに、10%をテストデータとして学習を実施した。また、学習に際して、エネルギーのみを学習した場合の機械学習ポテンシャルと、エネルギーと力を同時に学習した場合の機械学習ポテンシャルを作成し、様々な物理量について検証を行なった。まず、これらの機械学習ポテンシャルについて、テストデータに対する精度検証を行ったところ、エネルギーのみの学習の場合もエネルギーと力両方の学習をした場合も、エネルギーの誤差は同程度であったが、力の誤差については、後者が前者に対して10倍程度精度が高いことがわかった。

これらの機械学習ポテンシャルを用いて、トバモライトの格子定数を評価したところ、どちらの機械学習ポテンシャルもほとんど差がなく、実験結果を良く再現することがわかった。一方で、弾性定数について、第一原理計算の結果と機械学習ポテンシャルを用いた計算の結果を比較したところ、エネルギーと力の両方を学習した機械学習ポテンシャルと第一原理計算のずれは10%よりも小さかったのに対し、エネルギーのみを学習した機械学習ポテンシャルとのずれは最大30%にも及んだ。さらに、体積弾性率、剛性率について第一原理計算結果との比較を行なったところ、エネルギーと力の両方を学習した機械学習ポテンシャルは最大でも15%程のずれであったが、エネルギーのみを学習した機械学習ポテンシャルは最大約105%ものずれが確認された。これらの結果から、格子定数など、最安定の原子位置付近についてはエネルギーのみの学習で十分に高精度な機械学習ポテンシャルが得られるが、機械的特性については力の学習が決定的に重要であることがわかった。

エネルギーと力を両方学習した機器学習ポテンシャルを用いて、トバモライト-水界面について機械学習分子動力学シミュレーションを実施し、水分子の拡散係数を評価した。その結果、トバモライト表面付近の水分子は表面から十分に離れた水分子に比べて0.15倍程度拡散が遅いことがわかった。この結果は、ケイ酸カルシウム水和物における水分子拡散係数の測定実験の結果と無矛盾であることが確認された。

以上の結果から、トバモライトの機械学習ポテンシャルについて、機械的特性を含め、様々な物理量を高い精度で評価するためには、エネルギーだけではなく、力も同時に学習することがわかった。そのように構築した機械学習ポテンシャルはトバモライトの格子定数や機械的性質だけでなく、トバモライト-水界面において、水分子の拡散について、実験結果と無矛盾な計算結果を与えることがわかった[A]。

(2) 本研究では、カオリナイト(kaolinite)粘土鉱物について、機械学習分子動力学シミュレーションを実施した。粘土鉱物のシミュレーションには第一原理計算と古典分子動力学法がよく用いられている。しかし、第一原理計算は計算コストが高いため、大きな系における静的な物理量の評価や長い時間の動的計算が難しい。例えば、カオリナイト中のヒドロキシ基(OH基)の振動モードの評価は長時間のシミュレーションが必要であるため、第一原理分子動力学法ではうまく評価できないことがわかっている[7]。一方、粘土鉱物の数値シミュレーションには、ClayFF力場[8]を使った古典分子動力学法がよく用いられている。古典分子動力学法は計算コストが低いため、大きな系における静的な物理量の評価や長い時間の動的計算が可能である。しかし、ClayFF力場はカオリナイトに似た粘土鉱物(葉蠟石、pyrophyllite)の、カオリナイトと共通するミクロスケール構造をうまく再現できないことが知られている[9]。つまり、粘土鉱物の性質を全てうまく説明できる既存の手法(第一原理計算、古典分子動力学法)は存在しない。

本研究では、異なる汎関数を用いた第一原理計算の結果を教師データとして2種類の機械学習ポテンシャルを構築し、カオリナイトの物理量を評価し、比較した。一つは、最もよく用いられる汎関数であるPBE交換相関汎関数、もう一つはSCAN(strongly constrained and appropriately normed)メタ一般化勾配近似交換相関汎関数[10]で教師データを作成した。SCANは汎関数が満たすべき条件を全て満たすように作られており、最近注目を集めている。カオリナイトの格子定数について評価したところ、SCAN汎関数第一原理計算の結果を学習した機械学習ポテンシャルの方が実験結果とのずれが小さかった。また、古典分子動力学法では再現できなかったミクロスケール構造についても、SCAN汎関数第一原理計算の結果を学習した機械学習ポテ

ンシャルの方が実験結果とのずれが小さかった。そして、2つの機械学習ポテンシャルと ClayFF 力場を用いた古典分子動力学法計算によって、ヒドロキシ基の振動モードを評価し、実験結果と比較した。これらの手法のうち、古典分子動力学法による評価は実験結果と大きく乖離していた。また、機械学習ポテンシャルを用いた計算はどちらも良く実験結果を再現していたが、微細なスペクトル構造まで見ると、SCAN 汎関数第一原理計算の結果を学習した機械学習ポテンシャルの方がより良い結果であった。以上から、SCAN 汎関数第一原理計算の結果を学習した機械学習ポテンシャルは第一原理計算や古典分子動力学法ではうまく再現できない実験結果を再現することがわかった[B, C]。

本研究では、周波数変調原子間力顕微鏡実験による白雲母(muscovite)表面における水分子分布の測定も実施した。特に、白雲母表面のカチオンをカリウムからセシウムに変え、その違いを評価した。しかし、系統的な違いを明確にできず、また、機械学習分子動力学法による白雲母表面評価がまだ実現しておらず、実験と理論の比較ができなかったため、測定結果の是非について明確に至らなかった。

粘土鉱物とは直接関係ないが、機械学習分子動力学法を応用して自己学習モンテカルロ法を開発した[D, E]。この手法は様々な物質に対して有効であり、もちろん、粘土鉱物や粘土鉱物-水界面にも適用可能である。

本研究において、世界で初めてトバモライトとカオリナイトの機械学習ポテンシャルの作成に成功し、さらに、そのポテンシャルが既存の第一原理計算や古典分子動力学法で再現ができなかった物理量について、良い精度で再現に成功した。一方で、最初の目標であった粘土鉱物の表面上の水分子分布の微細構造の解明には至らなかった。その理由の一つは、機械学習ポテンシャルの作成のためには、当初予想していたよりも多くの教師データが必要であることがわかり、ポテンシャル作成に時間がかかってしまった事が挙げられる。今後は、本研究の研究結果を基に、粘土鉱物の表面上の水分子分布の微細構造の解明を目指す。

参考文献

- [1] Behler, J., Parrinello, M., 2007. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces. *Physical Review Letters* **98**, 146401.
- [2] Kobayashi, K., Oyabu, N., Kimura, K., Ido, S., Suzuki, K., Imai, T., Tagami, K., Tsukada, M. and Yamada, H., 2013. Visualization of hydration layers on muscovite mica in aqueous solution by frequency-modulation atomic force microscopy. *The Journal of Chemical Physics* **138**, 184704.
- [3] Kresse, G., Hafner, J., 1993. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B* **47**, 558(R)-561(R); Kresse, G., Furthmuller, J., 1996. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* **54**, 11169-11186.
- [4] Singraber, A., Behler, J., Dellago, C., 2019. Library-based LAMMPS implementation of high-dimensional neural network potentials. *Journal of Chemical Theory and Computation* **15**, 1827-1840.
- [5] Plimpton, S., 1995. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics* **117**, 1-19.
- [6] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865-3868.
- [7] Smrcok, L., Tunega, D., Ramirez-Cuesta, A.J., Scholtzova, E., 2010. The combined inelastic neutron scattering and solid state DFT study of hydrogen atoms dynamics in a highly ordered kaolinite. *Physics and Chemistry of Minerals* **37**, 571-579.
- [8] Cygan, R.T., Liang, J.J., Kalinichev, A.G., 2004. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 1255-1266.
- [9] Tesson, S.h., Salanne, M., Rotenberg, B., Tazi, S., Marry, V., 2016. Classical polarizable force field for clays: Pyrophyllite and talc. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 3749-3758.
- [10] Sun, J., Ruzsinszky, A., Perdew, J.P., 2015. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional. *Physical Review Letters* **115**, 036402.

研究成果

- [A] Kobayashi, K., Nakamura, H., Yamaguchi, A., Itakura, M., Machida, M., Okumura, M., 2021. Machine learning potentials for tobermorite minerals. *Computational*

Materials Science **188**, 110173.

- [B] Kobayashi, K., Yamaguchi, A., Okumura, M., “Machine learning potentials of kaolinite based on GGA and meta-GGA density functionals”, accepted for publication in Applied Clay Science.
- [C] Okumura, M., “Machine learning molecular dynamics simulations of silicate minerals”, American Chemical Society 2022 Spring 2022 Meetings & Expos, 20-24 March 2022, San Diego, USA (in-person and online) (invited).
- [D] Nagai, Y., Okumura, M., Kobayashi, K., Shiga, M., “Self-learning hybrid Monte-Carlo: A first-principles approach”, Phys. Rev. B **102**, 041124(R) (2020).
- [E] Nagai, Y., Okumura, M., Tanaka, A., “Self-learning Monte Carlo method with Behler-Parrinello neural networks”, Phys. Rev. B **101**, 115111 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kobayashi Keita, Nakamura Hiroki, Yamaguchi Akiko, Itakura Mitsuhiro, Machida Masahiko, Okumura Masahiko	4. 巻 188
2. 論文標題 Machine learning potentials for tobermorite minerals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 110173 ~ 110173
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.commatsci.2020.110173	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Nagai Yuki, Okumura Masahiko, Kobayashi Keita, Shiga Motoyuki	4. 巻 102
2. 論文標題 Self-learning hybrid Monte Carlo: A first-principles approach	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 041124(R)-1 ~ 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.041124	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nagai Yuki, Okumura Masahiko, Tanaka Akinori	4. 巻 101
2. 論文標題 Self-learning Monte Carlo method with Behler-Parrinello neural networks	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 115111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.115111	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Keita Kobayashi, Akiko Yamaguchi, Masahiko Okumura	4. 巻 -
2. 論文標題 Machine learning potentials of kaolinite based on GGA and meta-GGA density functionals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Clay Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 M. Okumura, S. Kerisit, I.C. Bourg, L.N. Lammers, T. Ikeda, M. Sassi, K.M. Rosso, and M. Machida
2. 発表標題 Mechanism of inhomogeneous concentration of Cs in 2:1 Clay minerals: Systematic numerical studies
3. 学会等名 Clay Minerals Society 57th Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M Okumura, K. Kobayashi, A. Yamaguchi, H. Nakamura, M. Itakura, and M. Machida
2. 発表標題 Machine learning molecular dynamics studies of clay minerals
3. 学会等名 Goldschmidt 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 奥村雅彦
2. 発表標題 福島環境回復及び廃炉に向けた放射性セシウムの原子スケール動態計算
3. 学会等名 日本原子力学会2021年春の年会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林恵太, 中村博樹, 山口瑛子, 板倉充洋, 町田昌彦, 奥村雅彦
2. 発表標題 セメント水和物に対する機械学習分子動力学方による解析
3. 学会等名 日本原子力学会2020年秋の大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 奥村雅彦、小林恵太、山口瑛子
2. 発表標題 粘土鉱物の機械学習力場の開発
3. 学会等名 日本原子力学会2020年春の年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 奥村 雅彦、小林 恵太、中村 博樹、板倉 充洋、町田 昌彦
2. 発表標題 二酸化トリウムof機械学習分子動力学法シミュレーション
3. 学会等名 日本原子力学会「2019年春の年会」
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安藤康伸、奥村雅彦
2. 発表標題 LAUE-RISM法によるmica上の電気二重層 シミュレーション解析
3. 学会等名 2018年度 日本地球化学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Okumura
2. 発表標題 Machine learning molecular dynamics simulations of silicate minerals
3. 学会等名 American Chemical Society 2022 Spring 2022 Meetings & Expos, 20-24 March, 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. Okumura, K. Kobayashi, H. Nakamura, A. Yamaguchi, M. Itakura, M. Machida
2. 発表標題 Machine learning potentials for cement and clay minerals
3. 学会等名 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	志賀 基之 (Shiga Motoyuki) (40370407)	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・研究主幹 (82110)	
研究分担者	荒木 優希 (Araki Yuki) (50734480)	立命館大学・理工学部・助教 (34315)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------