

# Potenciales interatómicos de aprendizaje automático y su aplicación a baterías de litio

Seminario de doctorado

Francisco FERNANDEZ

Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (Universidad Nacional de Córdoba)



March 10, 2022

## 1 Introducción

Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Potenciales interatómicos empíricos (FF)

Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

## 2 Métodos

Descriptores

Distintos potenciales de ML

## 3 Aplicaciones en baterías de litio

$\text{Li}_3\text{PO}_4$

$\text{LiC}$

$\text{Li}_x\text{Si}$

## 4 Conclusiones

## 1 Introducción

Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Potenciales interatómicos empíricos (FF)

Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

## 2 Métodos

Descriptores

Distintos potenciales de ML

## 3 Aplicaciones en baterías de litio

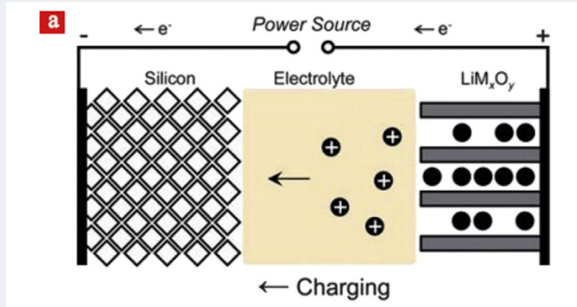
$\text{Li}_3\text{PO}_4$

$\text{LiC}$

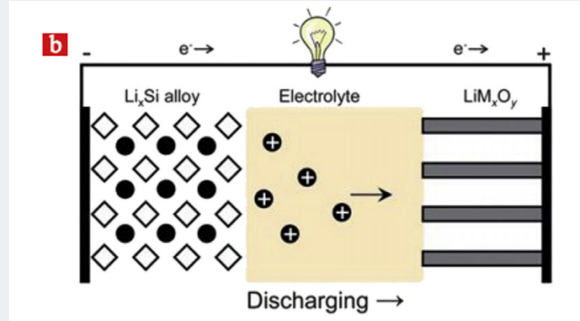
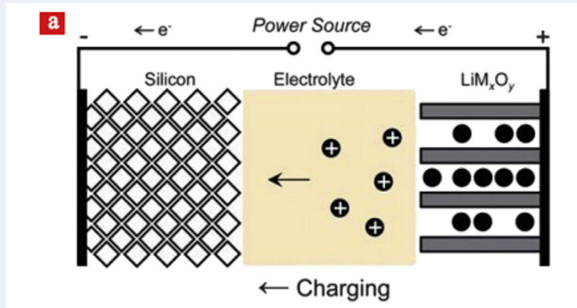
$\text{Li}_x\text{Si}$

## 4 Conclusiones

# Introducción



# Introducción



Para complementar la gran cantidad de **herramientas experimentales** (difracción de rayos x o neutrones, microscopía electrónica, resonancia magnética nuclear, espectroscopía de rayos x, etc) que existen para estudiar materiales relevantes para las distintas partes de las baterías se han venido realizando **simulaciones computacionales**, principalmente:

- 1 Teoría del funcional de la densidad (DFT),
- 2 campos de fuerzas (FF) en MD, MC, kMC, etc.

Para complementar la gran cantidad de **herramientas experimentales** (difracción de rayos x o neutrones, microscopía electrónica, resonancia magnética nuclear, espectroscopía de rayos x, etc) que existen para estudiar materiales relevantes para las distintas partes de las baterías se han venido realizando **simulaciones computacionales**, principalmente:

- 1 Teoría del funcional de la densidad (DFT),
- 2 campos de fuerzas (FF) en MD, MC, kMC, etc.

En este seminario se presenta un modelado emergente y complementario, los **potenciales interatómicos de aprendizaje automático** creados a partir de datos de referencia provenientes de mecánica cuántica que buscan tener eficiencia y precisión cercanas a las de los FF y de DFT, respectivamente.

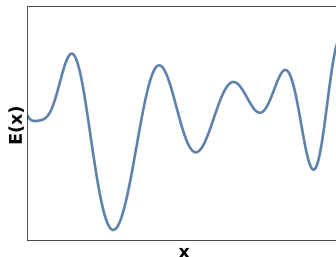
# Introducción

En la aproximación de Born-Oppenheimer, donde los núcleos de los átomos son considerados como partículas clásicas a la hora de determinar la función de onda electrónica, la energía de un estado electrónico a partir de las posiciones de los núcleos se conoce como la **superficie energía-potencial (PES)** y está completamente definido por su Hamiltoniano electrónico.



# Introducción

En la aproximación de Born-Oppenheimer, donde los núcleos de los átomos son considerados como partículas clásicas a la hora de determinar la función de onda electrónica, la energía de un estado electrónico a partir de las posiciones de los núcleos se conoce como la **superficie energía-potencial (PES)** y está completamente definido por su Hamiltoniano electrónico.



# Introducción: Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La forma más precisa de obtener distintos puntos de la **PES** es a partir de cálculos de mecánica cuántica. Para estados estacionarios tenemos que la ecuación de Schrödinger es

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

# Introducción: Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La forma más precisa de obtener distintos puntos de la **PES** es a partir de cálculos de mecánica cuántica. Para estados estacionarios tenemos que la ecuación de Schrödinger es

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

Para aproximar la solución a esta ecuación, uno de los métodos más utilizados es la **Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)**.

# Introducción: Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La forma más precisa de obtener distintos puntos de la **PES** es a partir de cálculos de mecánica cuántica. Para estados estacionarios tenemos que la ecuación de Schrödinger es

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

Para aproximar la solución a esta ecuación, uno de los métodos más utilizados es la **Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)**.

- Preciso.
- Algunos cientos de átomos y tiempos menores al ns.
- Escala al cubo de la cantidad de electrones.

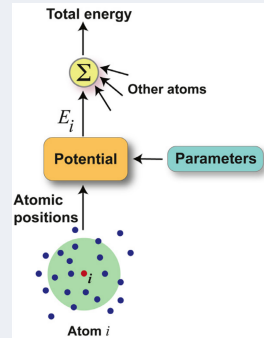
# Introducción: Potenciales interatómicos empíricos (FF)

Una aproximación a la **PES** puede obtenerse a partir de potenciales interatómicos o campos de fuerza (*force fields*, **FF**), que relacionan directamente, a través de una forma funcional, la configuración atómica con la energía:

# Introducción: Potenciales interatómicos empíricos (FF)

Una aproximación a la **PES** puede obtenerse a partir de potenciales interatómicos o campos de fuerza (*force fields*, **FF**), que relacionan directamente, a través de una forma funcional, la configuración atómica con la energía:

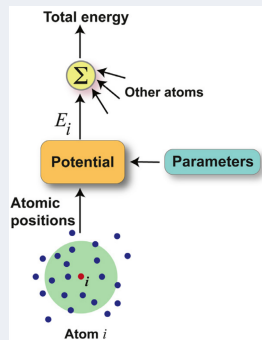
- potencial de Coulomb,
- potencial de Lennard-Jones,
- método del átomo embebido (EAM),
- ReaxFF.



# Introducción: Potenciales interatómicos empíricos (FF)

Una aproximación a la **PES** puede obtenerse a partir de potenciales interatómicos o campos de fuerza (*force fields*, **FF**), que relacionan directamente, a través de una forma funcional, la configuración atómica con la energía:

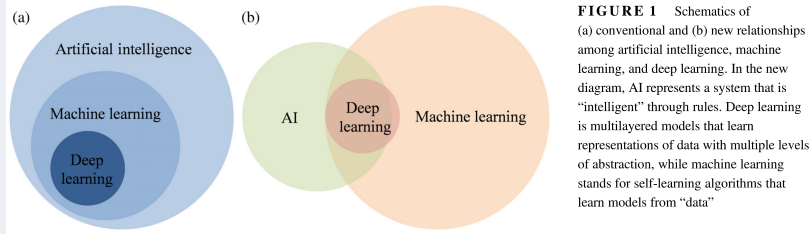
- potencial de Coulomb,
- potencial de Lennard-Jones,
- método del átomo embebido (EAM),
- ReaxFF.



- Escalas de tiempo y tamaños más grandes que DFT.

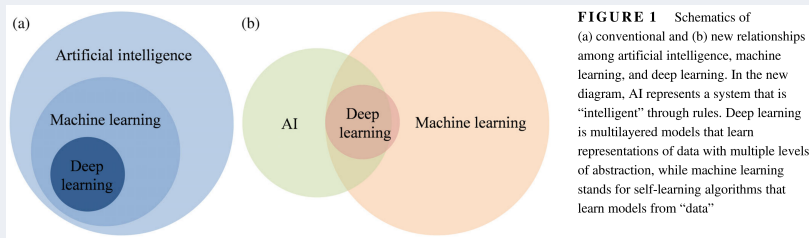
- Precisión limitada por la forma funcional.

# Introducción: Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)



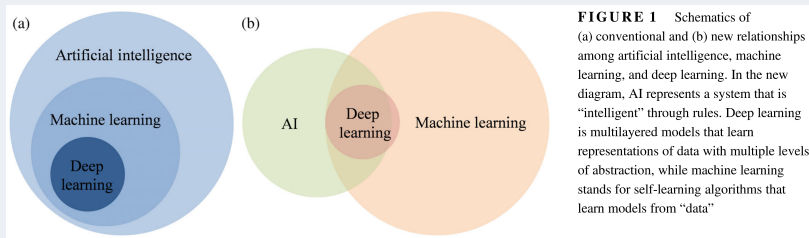


# Introducción: Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)



En física, química, ciencias de los materiales, los métodos de ML se utilizan para buscar en grandes bases de datos relaciones ocultas entre la estructura atómica y alguna propiedad de interés.

# Introducción: Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)



En física, química, ciencias de los materiales, los métodos de ML se utilizan para buscar en grandes bases de datos relaciones ocultas entre la estructura atómica y alguna propiedad de interés.

El tema de este seminario es la aplicación de algunos de estos métodos para ajustar la PES en función del entorno atómico.

# Introducción: Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

En el aprendizaje automático supervisado el objetivo es identificar una función  $f$  (*potencial interatómico que se desea aprender*) que prediga valores  $y$  ( $PES$ ) a partir de datos de entrada  $x$  (*configuraciones de los átomos*).

$$y = f(x)$$

# Introducción: Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

En el aprendizaje automático supervisado el objetivo es identificar una función  $f$  (*potencial interatómico que se desea aprender*) que prediga valores  $y$  ( $PES$ ) a partir de datos de entrada  $x$  (*configuraciones de los átomos*).

$$y = f(x)$$

Los **potenciales interatómicos de aprendizaje automático (MLP)** buscan combinar ambas ventajas de los FF (eficiencia) y de DFT (precisión).

# Introducción: Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

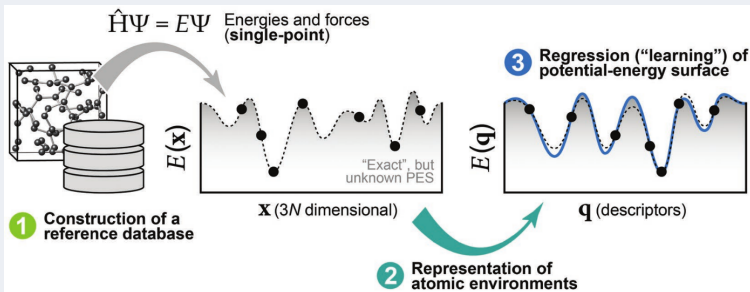
Los MLP pueden definirse de la siguiente manera:

- Utiliza un método de ML para construir una relación funcional entre las configuraciones atómicas y su energía,
- no contienen aproximaciones físicas, a parte del método utilizado para obtener los datos de referencia,
- se desarrolla utilizando un conjunto coherente de datos de estructura electrónica.

# Introducción: Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

Pasos en la construcción de un MLP:

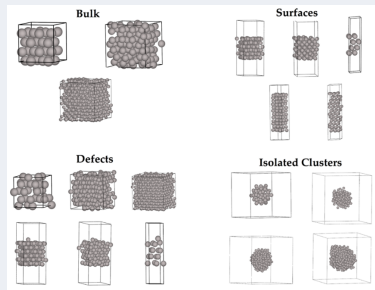
- 1 Cálculos de la estructura electrónica,
- 2 preparación de los datos,
- 3 construcción de la PES,
- 4 validación y
- 5 aplicación en simulaciones.



# Introducción: Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

## 1. Cálculos de la estructura electrónica:

Las estructuras deben ser elegidas con cuidado para asegurarse que en la PES se encuentren todas las propiedades de interés



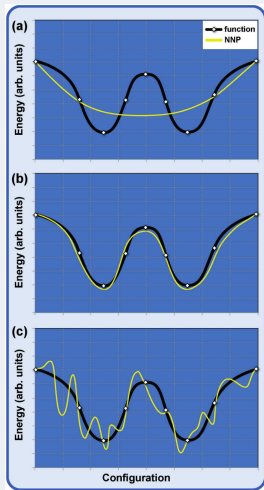
# Introducción: Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

**2. Preparación de los datos:** Las posiciones atómicas necesitan ser transformadas a **descriptores** adecuados para los **métodos de ML** que deben cumplir con distintos *constraints* físicos:

- 1 Las contribuciones dominantes a la energía son de los átomos más cercanos entre sí.
- 2 La energía es invariante a permutaciones entre átomos del mismo tipo, rotaciones, traslaciones.
- 3 La PES varía suavemente con respecto a variaciones de las posiciones atómicas.



# Introducción: Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)



**3. Construcción de la PES:** Elección del método de ML y proceso de ajuste de los parámetros para que minimizen, usualmente, el RMSE de las energías y de las fuerzas en el conjunto de entrenamiento.

*underfitting, reasonable fit & overfitting.*

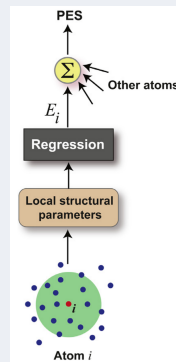
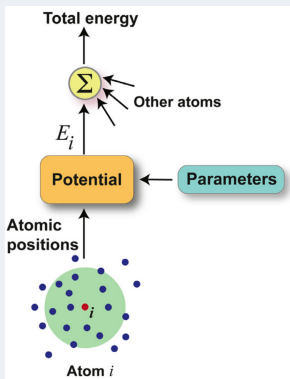
# Introducción: Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

## 4. Validación:

- 1 *split*: conjunto de entrenamiento / conjunto de testeo.
- 2 Se debe ir chequeando si las estructuras de interés están dentro del rango de los descriptores usados en el conjunto de entrenamiento
- 3 Identificar regiones de la PES insuficientemente sampleadas (por ejemplo, comparando resultados de entrenamientos distintos).

# Introducción: Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

## 5. Aplicación en simulaciones:



## 1 Introducción

Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Potenciales interatómicos empíricos (FF)

Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

## 2 Métodos

Descriptores

Distintos potenciales de ML

## 3 Aplicaciones en baterías de litio

$\text{Li}_3\text{PO}_4$

$\text{LiC}$

$\text{Li}_x\text{Si}$

## 4 Conclusiones



# Métodos: Descriptores

# Métodos: Distintos potenciales de ML

## 1 Introducción

Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Potenciales interatómicos empíricos (FF)

Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

## 2 Métodos

Descriptores

Distintos potenciales de ML

## 3 Aplicaciones en baterías de litio

$\text{Li}_3\text{PO}_4$

$\text{LiC}$

$\text{Li}_x\text{Si}$

## 4 Conclusiones



# Aplicaciones en baterías de litio

## 1 Introducción

Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Potenciales interatómicos empíricos (FF)

Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

## 2 Métodos

Descriptores

Distintos potenciales de ML

## 3 Aplicaciones en baterías de litio

$\text{Li}_3\text{PO}_4$

$\text{LiC}$

$\text{Li}_x\text{Si}$

## 4 Conclusiones

# Conclusiones