

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 11, 2022

Índice

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

Li_3PO_4

LiC

Li_xSi

4 Conclusiones

Índice

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

Li_3PO_4

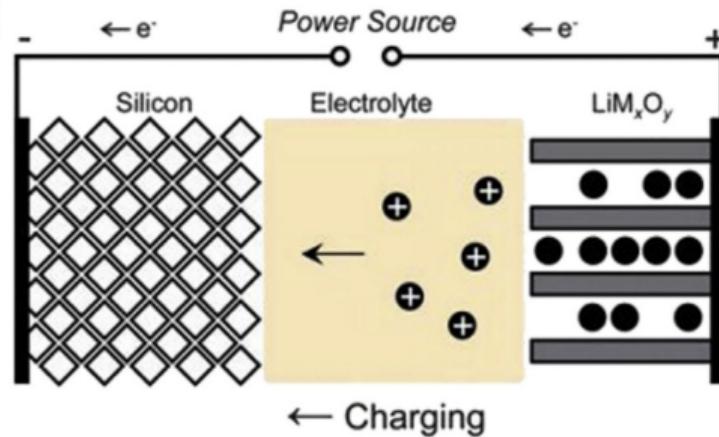
LiC

Li_xSi

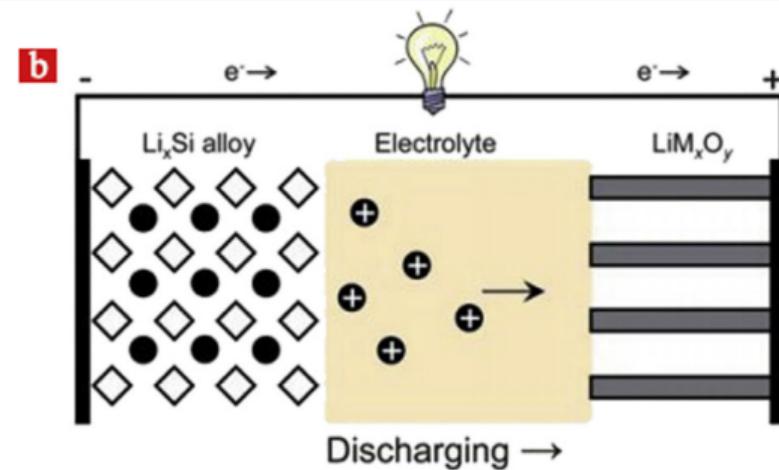
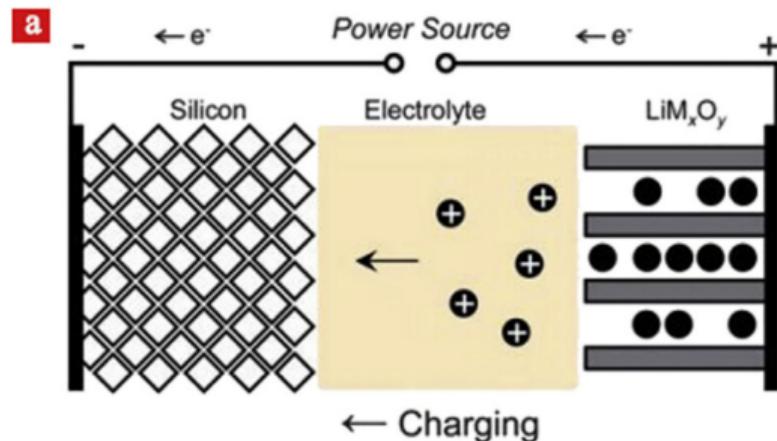
4 Conclusiones

Introducción

a



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.

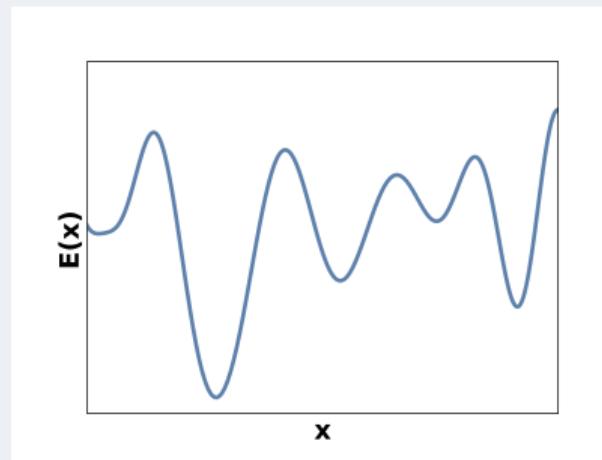
En este seminario se presenta un modelado emergente y complementario, los **potenciales interatómicos de aprendizaje automático** creados a partir de datos de referencia provenientes de mecánica cuántica que buscan tener eficiencia y precisión cercanas a las de los FF y de DFT, respectivamente.

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.
- Escalea al cubo de la cantidad de electrones.

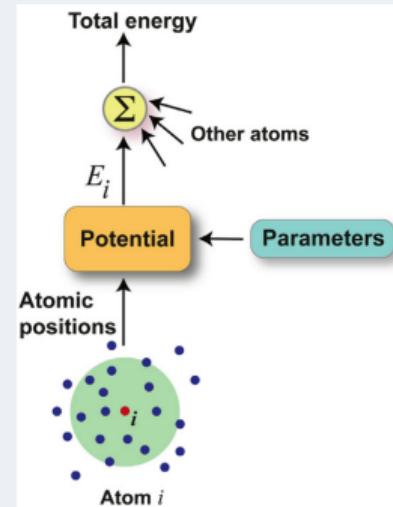
Introducción: Potenciales interatómicos empíricos (FF)

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:

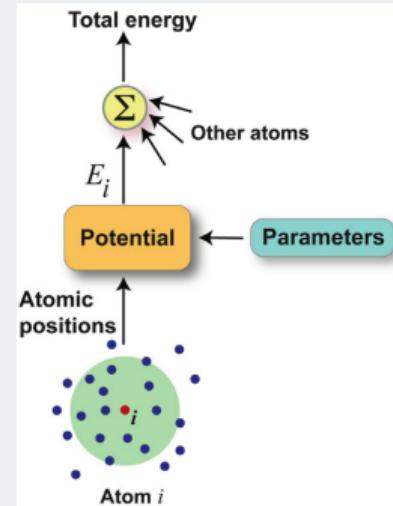
- potencial de Coulomb,
- potencial de Lennard-Jones,
- método del átomo embebido (EAM),
- ReaxFF.



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)

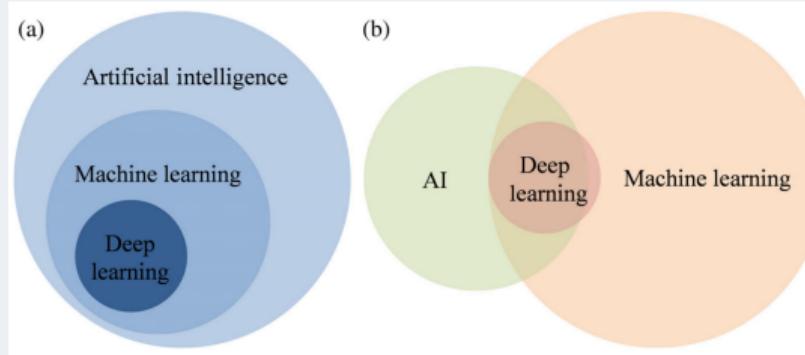


FIGURE 1 Schematics of (a) conventional and (b) new relationships among artificial intelligence, machine learning, and deep learning. In the new diagram, AI represents a system that is “intelligent” through rules. Deep learning is multilayered models that learn representations of data with multiple levels of abstraction, while machine learning stands for self-learning algorithms that learn models from “data”

Introducción: Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

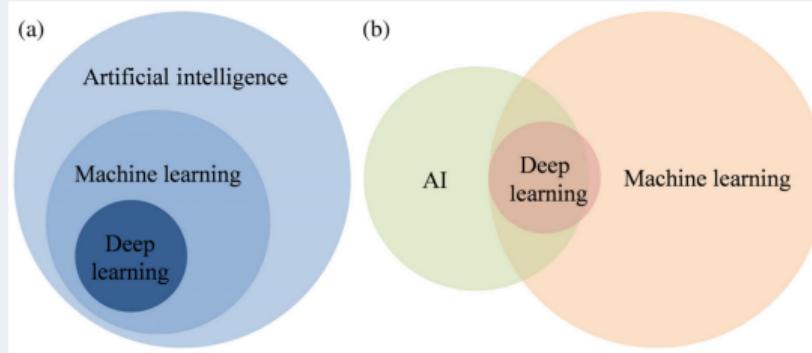


FIGURE 1 Schematics of (a) conventional and (b) new relationships among artificial intelligence, machine learning, and deep learning. In the new diagram, AI represents a system that is “intelligent” through rules. Deep learning is multilayered models that learn representations of data with multiple levels of abstraction, while machine learning stands for self-learning algorithms that learn models from “data”

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)

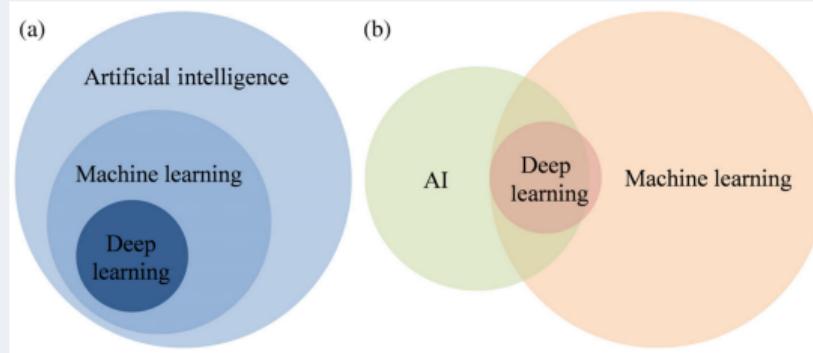


FIGURE 1 Schematics of (a) conventional and (b) new relationships among artificial intelligence, machine learning, and deep learning. In the new diagram, AI represents a system that is “intelligent” through rules. Deep learning is multilayered models that learn representations of data with multiple levels of abstraction, while machine learning stands for self-learning algorithms that learn models from “data”

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)

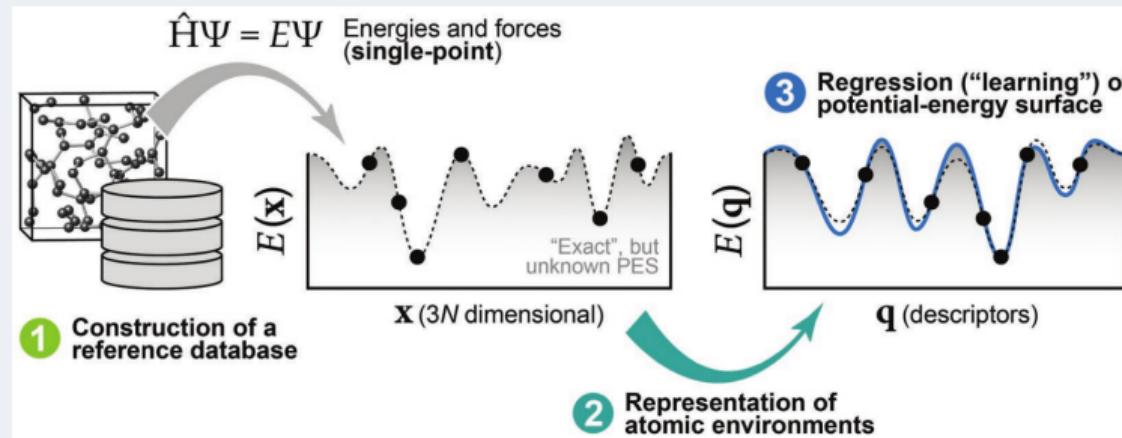
Los MLP pueden definirse de la siguiente manera:

- 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:

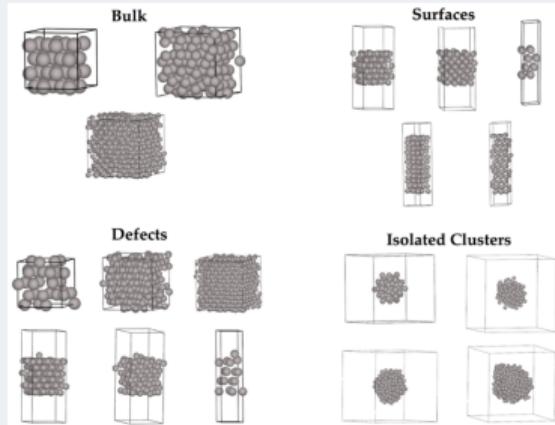
- ① Cálculos de la estructura electrónica,
- ② preparación de los datos,
- ③ construcción de la PES,
- ④ validación y
- ⑤ aplicación en simulaciones.



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

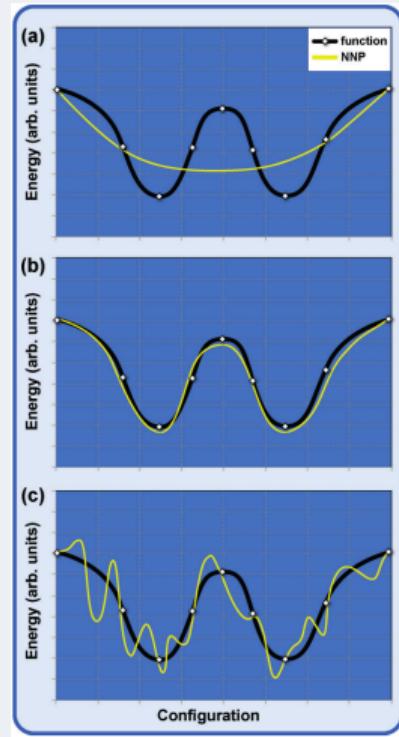


Introducción: Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

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 minimizan, usualmente, el RMSE de las energías y de las fuerzas en el conjunto de entrenamiento.

underfitting, reasonable fit & overfitting.

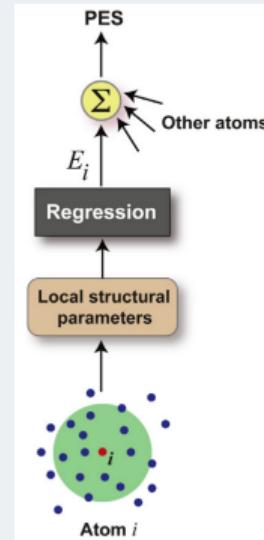
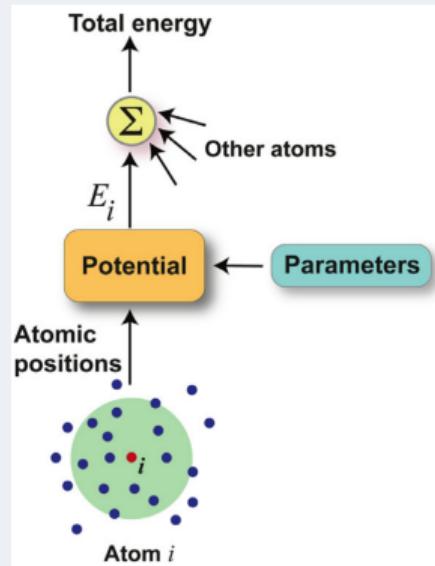
Introducción: Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

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:



Índice

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

Li_3PO_4

LiC

Li_xSi

4 Conclusiones

Métodos

Métodos: Descriptores

ASCF: radial y angular kernel gaussiano SOAP power spectrum

Métodos: Distintos potenciales de ML

NN Behler GAP

Índice

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

Li_3PO_4

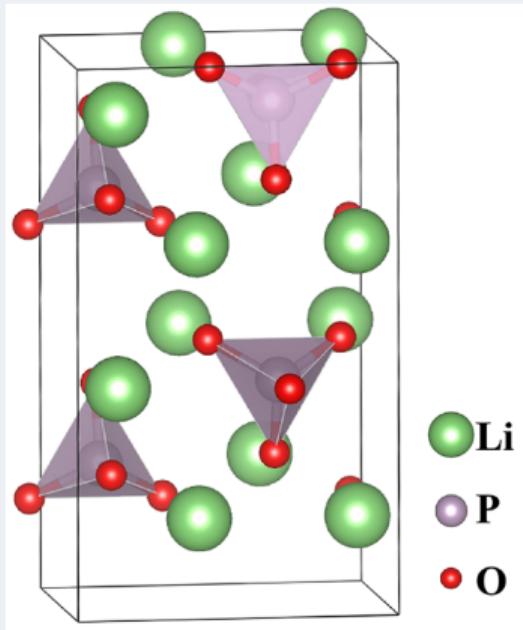
LiC

Li_xSi

4 Conclusiones

Aplicaciones en baterías de litio: Li₃PO₄

El **fosfato de litio** ($\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$) es un electrolito sólido clásico, que puede ser fabricado en películas delgadas.

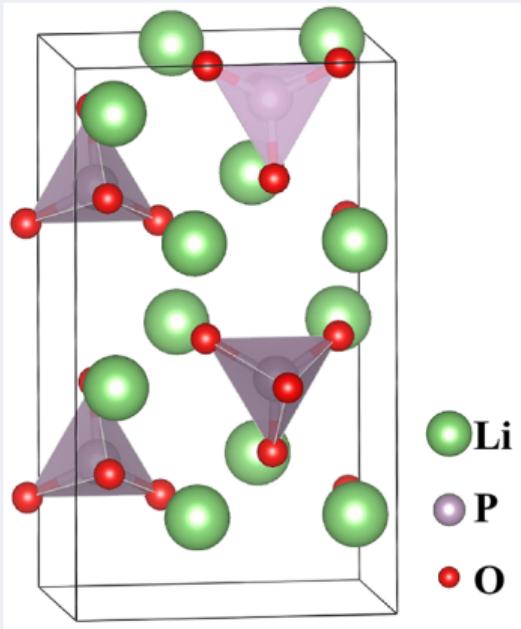


Aplicaciones en baterías de litio: Li₃PO₄

El **fosfato de litio** ($\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$) es un electrolito sólido clásico, que puede ser fabricado en películas delgadas.

Base de datos:

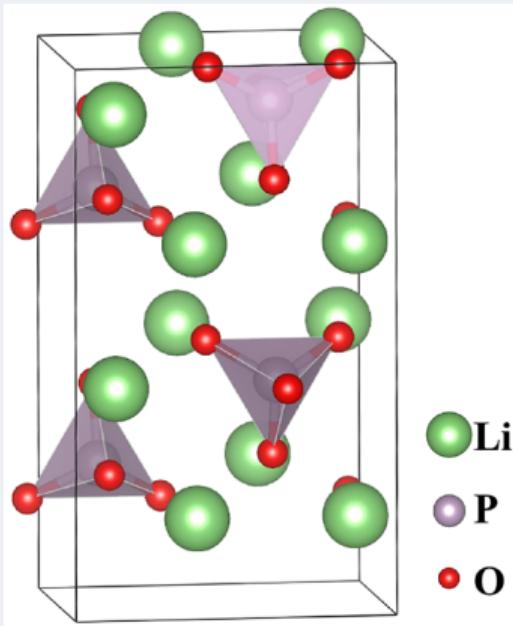
- Las energías de referencia fueron calculadas con DFT (VASP).
- Celdas de 15-16, 29-32, 61-64 átomos.
- Convergencia de la energía en 1 meV/átomo.



Aplicaciones en baterías de litio: Li₃PO₄

El **fosfato de litio** (α -Li₃PO₄) es un electrolito sólido clásico, que puede ser fabricado en películas delgadas.

Base de datos:



- Las energías de referencia fueron calculadas con DFT (VASP).
- Celdas de 15-16, 29-32, 61-64 átomos.
- Convergencia de la energía en 1 meV/átomo.
- Se utilizaron distintas estructuras (38592) además de las cristalinas:
 - ① *frames* de trayectorias de MD entre 300 K y 4000 K,
 - ② Estructuras con defectos, extrayendo átomos de Li o una unidad Li₂O de manera aleatoria, de los *frames* anteriores.
 - ③ Imagenes intermedias de NEB.
- De las 38592 estructuras, se utilizaron 30874 ($\approx 80\%$) en el entrenamiento y 7718 ($\approx 20\%$) para testear.

Aplicaciones en baterías de litio: Li_3PO_4

Preparación de los datos y entrenamiento:

- Se usaron los dos tipos de descriptores ASCF, radial y angular, con un radio de corte de 7 Å.
- Redes neuronales para cada especie de átomo con 2 capas ocultas y 5 nodos en cada una de ellas. Tangente hiperbólica como función de activación. Función de activación lineal en el nodo de salida.

Aplicaciones en baterías de litio: Li_3PO_4

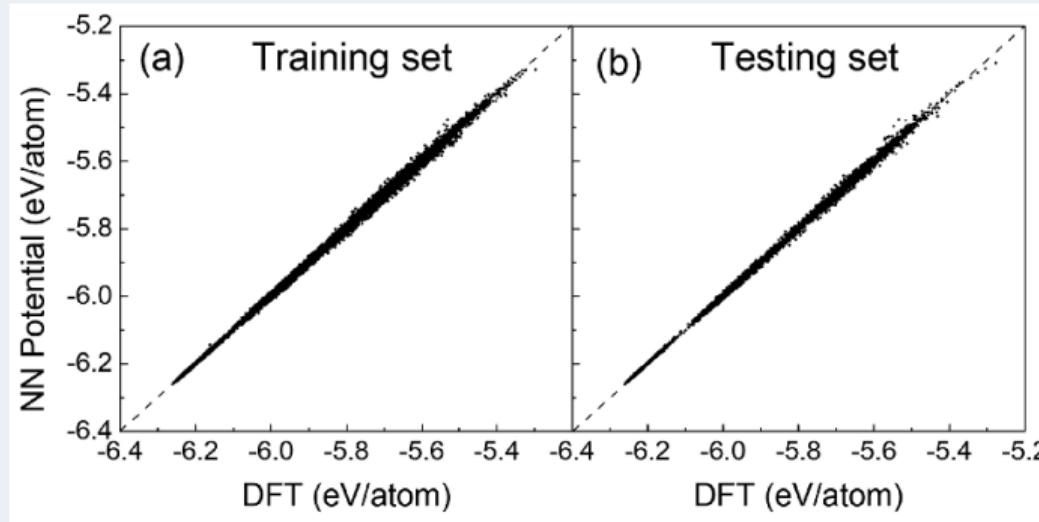
Preparación de los datos y entrenamiento:

- Se usaron los dos tipos de descriptores ASCF, radial y angular, con un radio de corte de 7 Å.
- Redes neuronales para cada especie de átomo con 2 capas ocultas y 5 nodos en cada una de ellas. Tangente hiperbólica como función de activación. Función de activación lineal en el nodo de salida.

TABLE I. The root mean squared errors (RMSEs) of the NN energies obtained for the training set and the testing set of the Li_3PO_4 system using different input symmetry function sets. The number of parameters in the NN potential is also given for each architecture.

Species	Types of angular symmetry function set						Network	No. of parameters	RMSE (meV/atom)		
	Li	Li-LiLi	Li-PP	Li-OO	Li-LiP	Li-LiO	Li-PO		Training	Testing	
1	P	P-LiLi	P-PP	P-OO	P-LiP	P-LiO	P-PO	156-15-15-1	7833	4.9	5.7
	O	O-LiLi	O-PP	O-OO	O-LiP	O-LiO	O-PO	156-15-15-1			
								156-15-15-1			
2	P	P-LiLi	P-PP	P-OO				90-15-15-1	4863	5.0	5.5
	O	O-LiLi	O-PP	O-OO				90-15-15-1			
								90-15-15-1			
3	P	P-OO						46-15-15-1	3213	5.0	5.6
	O	O-LiLi	O-PP					46-15-15-1			
								68-15-15-1			
4	P	P-OO						24-15-15-1	2553	5.7	6.0
	O	O-PP						46-15-15-1			
								46-15-15-1			
5	P	P-OO						24-15-15-1	1893	8.3	8.6
	O	O-PP						24-15-15-1			
								24-15-15-1			

Aplicaciones en baterías de litio: Li_3PO_4



RMSE de 5.0 meV/átomo y 5.6 meV/átomo para los conjuntos de entrenamiento y testeo, respectivamente.

Aplicaciones en baterías de litio: Li_3PO_4

Uso en simulaciones

Templado simulado para obtener a- Li_3PO_4 :

- ① *melting* a 6000 K por 15 ps de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$,
- ② *quenching* de 6000 K a 300 K a una tasa de 1 K/fs.

Aplicaciones en baterías de litio: Li₃PO₄

Uso en simulaciones

Templado simulado para obtener a-Li₃PO₄:

- ① *melting* a 6000 K por 15 ps de γ -Li₃PO₄,
- ② *quenching* de 6000 K a 300 K a una tasa de 1 K/fs.

Energía de formación de vacancias

$$E_f = E[V_{Li}] - E[bulk] + \mu_{Li}$$

Aplicaciones en baterías de litio: Li₃PO₄

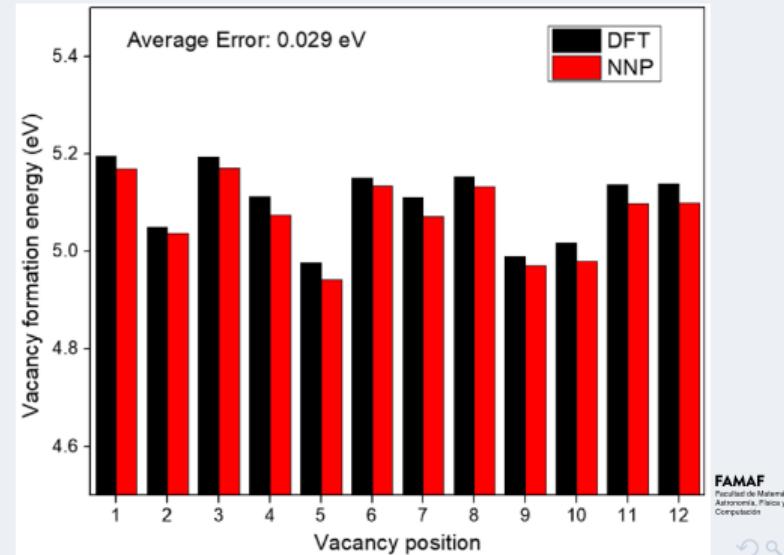
Uso en simulaciones

Templado simulado para obtener a-Li₃PO₄:

- ① *melting* a 6000 K por 15 ps de γ -Li₃PO₄,
- ② *quenching* de 6000 K a 300 K a una tasa de 1 K/fs.

Energía de formación de vacancias

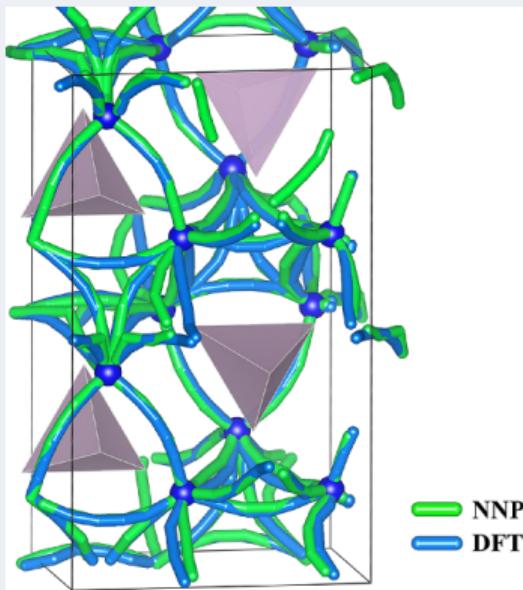
$$E_f = E[V_{Li}] - E[bulk] + \mu_{Li}$$



Aplicaciones en baterías de litio: Li_3PO_4

Uso en simulaciones

Difusión de Li en la estructura con una vacancia.

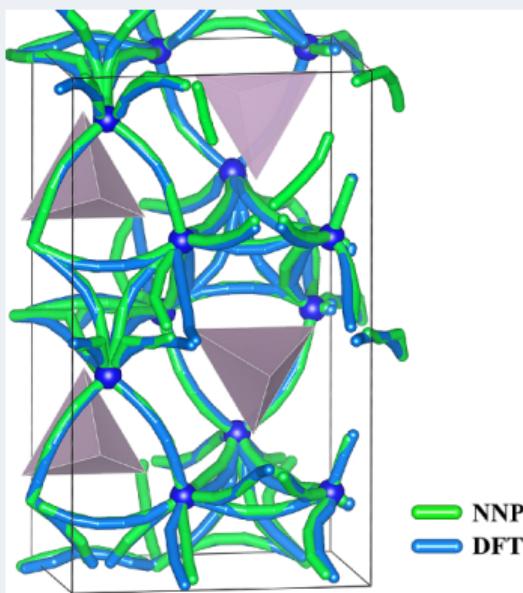


Se obtuvieron 46 caminos de migración para los átomos de Li mediante la técnica de NEB.

Aplicaciones en baterías de litio: Li_3PO_4

Uso en simulaciones

Difusión de Li en la estructura con una vacancia.



Se obtuvieron 46 caminos de migración para los átomos de Li mediante la técnica de NEB.

La barrera de energía promedio con DFT es de 0.58 eV y con NN es 0.57 eV.

Aplicaciones en baterías de litio: Li₃PO₄

Uso en simulaciones

Difusión de Li en la estructura con una vacancia.

Usando los NEBs obtenidos, se realizan simulaciones de kMC

$$p = k \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right),$$

$$k = 10^{13} s^{-1}$$

100×10^6 MC eventos realizados a distintas temperaturas.

Aplicaciones en baterías de litio: Li₃PO₄

Uso en simulaciones

Difusión de Li en la estructura con una vacancia.

Usando los NEBs obtenidos, se realizan simulaciones de kMC

$$p = k \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right),$$

$$k = 10^{13} s^{-1}$$

100×10^6 MC eventos realizados a distintas temperaturas.

$$D = \frac{1}{6} \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \langle MSD \rangle = \frac{1}{6} \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{\langle (r_i(t_0 + \Delta t) - r_i(t_0))^2 \rangle}{\Delta t}$$

Aplicaciones en baterías de litio: Li₃PO₄

Uso en simulaciones

Difusión de Li en la estructura con una vacancia.

Usando los NEBs obtenidos, se realizan simulaciones de kMC

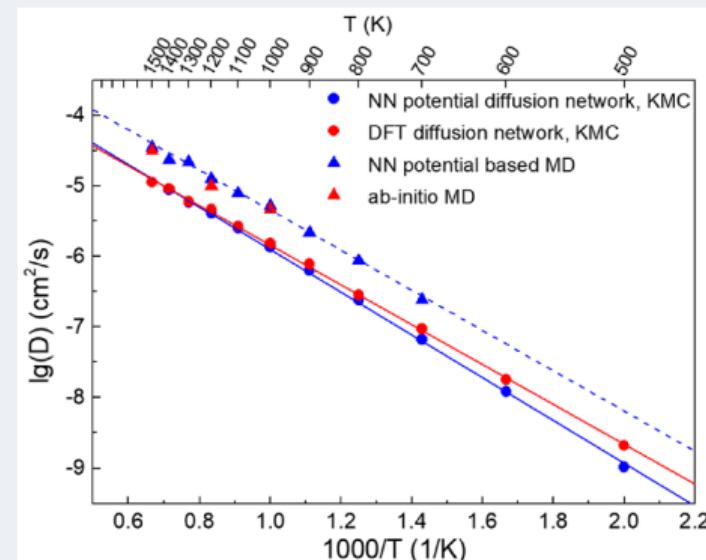
$$p = k \exp \left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T} \right),$$

$$k = 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

100×10^6 MC eventos realizados a distintas temperaturas.

$$D = \frac{1}{6} \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \langle \text{MSD} \rangle = \frac{1}{6} \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{\langle (r_i(t_0 + \Delta t) - r_i(t_0))^2 \rangle}{\Delta t}$$

Energías de activación: 0.602 eV y 0.561 eV, para los NEBs resultantes de NN y DFT.



Aplicaciones en baterías de litio: Li_3PO_4

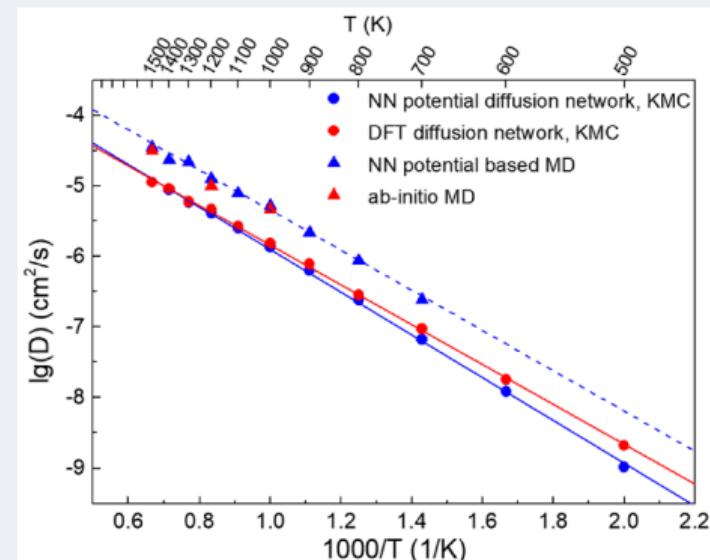
Uso en simulaciones

Difusión de Li en la estructura con una vacancia.

Energías de activación: 0.59 eV para MD NN (0.602 eV y 0.561 eV en kMC).

Simulaciones de dinámica molecular (*ab-initio* y NN):

- ensamble NVT,
- paso temporal de 2 fs,
- equilibración de 10 ps,
- 50 ps para los cálculos (1 ns para NN).



Aplicaciones en baterías de litio: Li_3PO_4

Uso en simulaciones

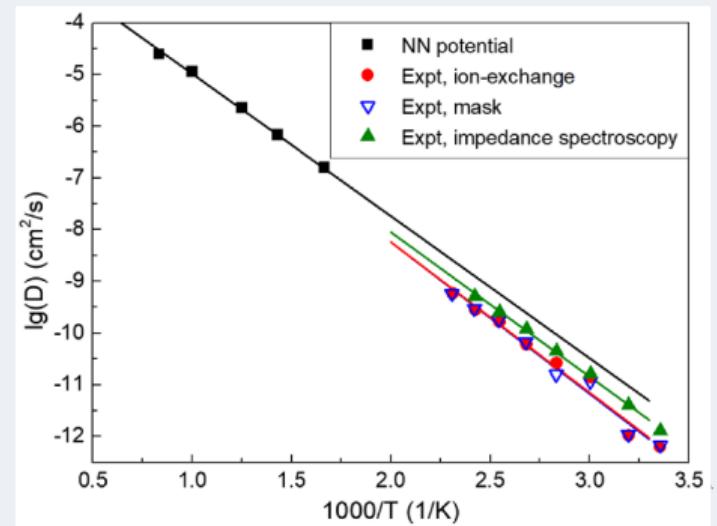
Difusión de Li en la estructura con una vacancia.

Simulación de dinámica molecular con el potencial NN:

- a- $\text{Li}_{2.906}\text{PO}_4$,
- 1006 átomos,
- 100 ps,
- 600 K, 700 K, 800 K, 1000 K, 1200 K.

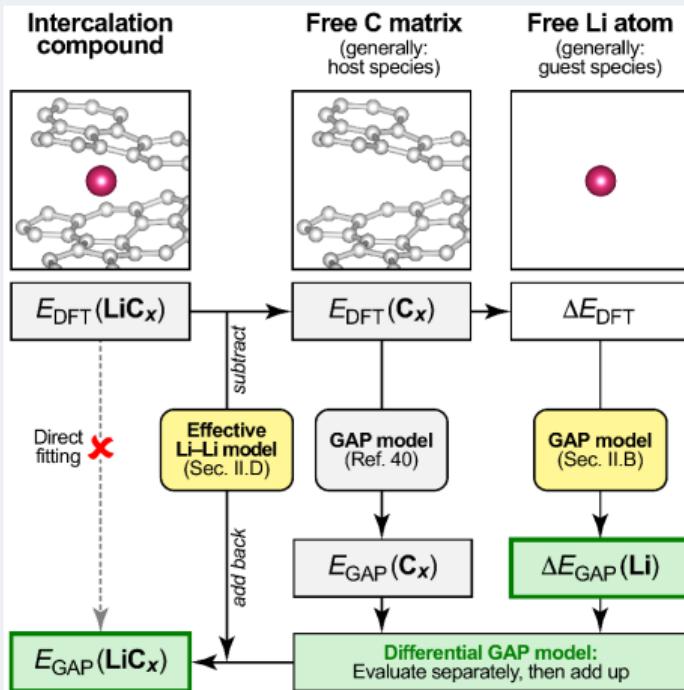
Energía de activación obtenida: 0.55 eV

Energías de activación: 0.58 eV (ion-exchange), 0.57 eV (mask) y 0.55 eV (impedance spectroscopy).



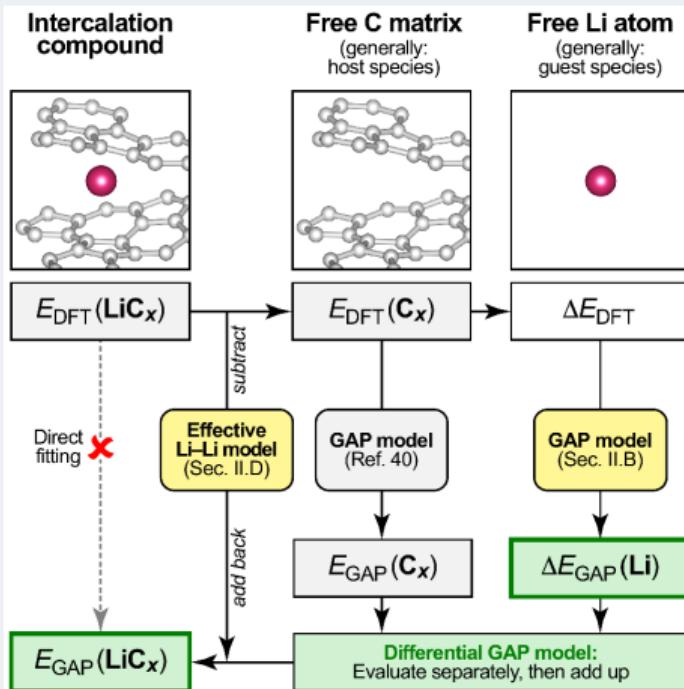
Aplicaciones en baterías de litio: LiC

Los ánodos de las baterías de litio suelen ser de **grafito** u otras nanoestructuras de carbono.



Aplicaciones en baterías de litio: LiC

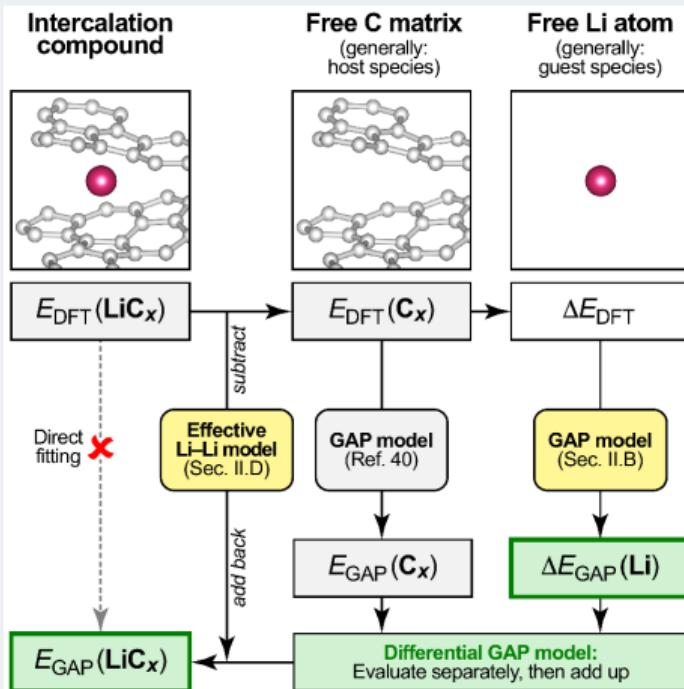
Los ánodos de las baterías de litio suelen ser de **grafito** u otras nanoestructuras de carbono.



Ya está desarrollado un potencial GAP para estructuras de carbono, el objetivo de este trabajo es agregar la interacción de los átomos de Li como una extensión.

Aplicaciones en baterías de litio: LiC

Los ánodos de las baterías de litio suelen ser de **grafito** u otras nanoestructuras de carbono.



Ya está desarrollado un potencial GAP para estructuras de carbono, el objetivo de este trabajo es agregar la interacción de los átomos de Li como una extensión.

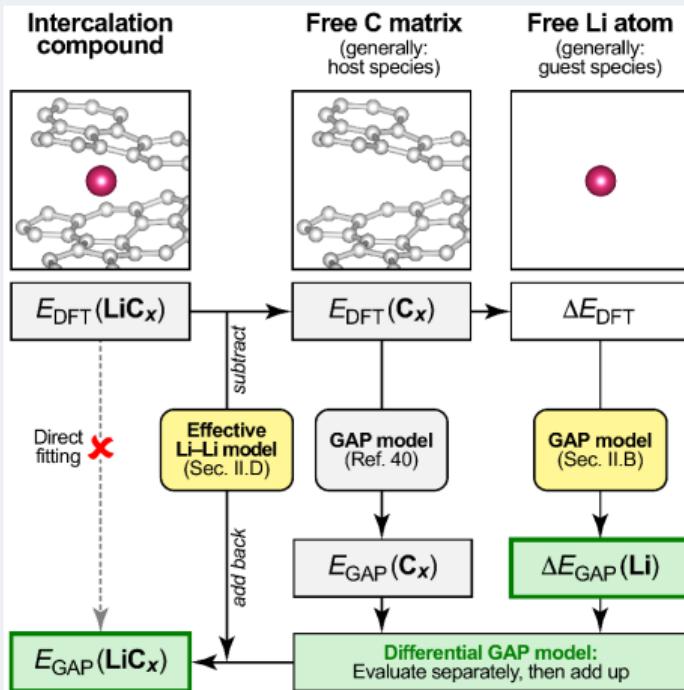
Fitean las diferencias en energía que se dan al incertar Li,

$$\Delta E_{DFT} = E_{DFT}(Li_x C) - E_{DFT}(C_x) - E_{DFT}(Li),$$

con un potencial GAP.

Aplicaciones en baterías de litio: LiC

Los ánodos de las baterías de litio suelen ser de **grafito** u otras nanoestructuras de carbono.



Cuatro descriptores:

- ① Un término de dos cuerpos para la interacción Li-C,
- ② otro para las interacciones Li-Li,
- ③ un término de tres cuerpos para los ángulos de un átomo central de Li y dos vecinos de C (hasta acá kernel gaussiano),
- ④ un término de muchos cuerpos para todos los vecinos de C de un átomo de Li hasta un radio de corte (SOAP).

Aplicaciones en baterías de litio: LiC

El método directo no da buenos resultados para la interacción Li-Li.

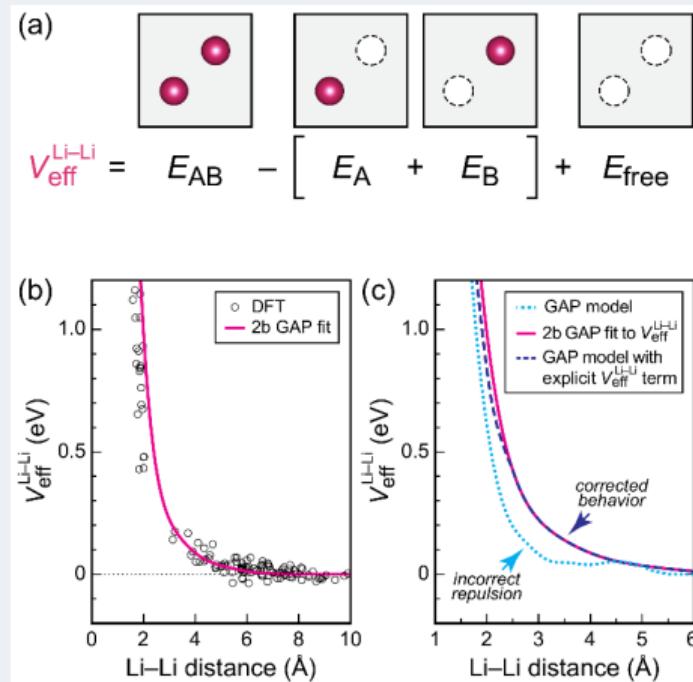
Esto se debe a que el cambio de energía al insertar un átomo de Li es ≈ 1 eV, mientras que la interacción Li-Li es ≈ 0.1 eV.

Aplicaciones en baterías de litio: LiC

El método directo no da buenos resultados para la interacción Li-Li.

Esto se debe a que el cambio de energía al insertar un átomo de Li es ≈ 1 eV, mientras que la interacción Li-Li es ≈ 0.1 eV.

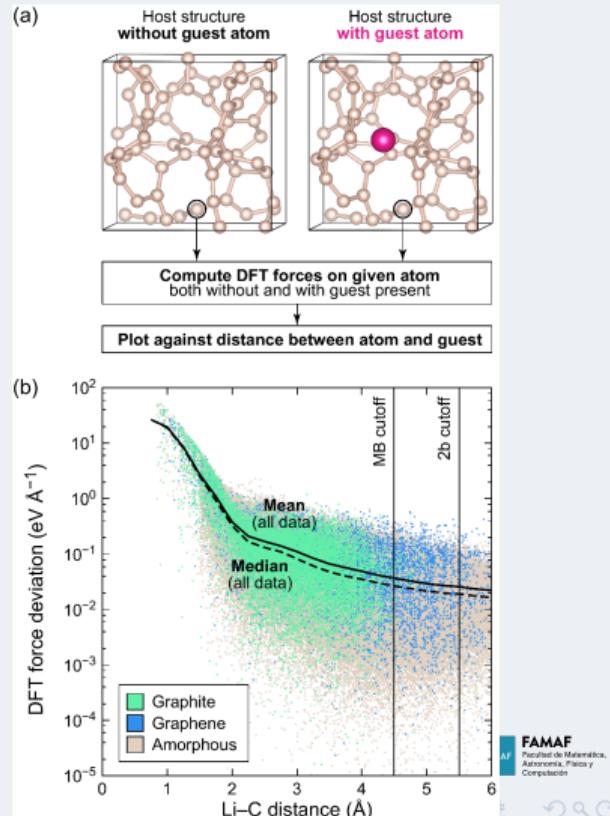
Se introduce un potencial efectivo para la interacción Li-Li (GAP de 2 cuerpos).



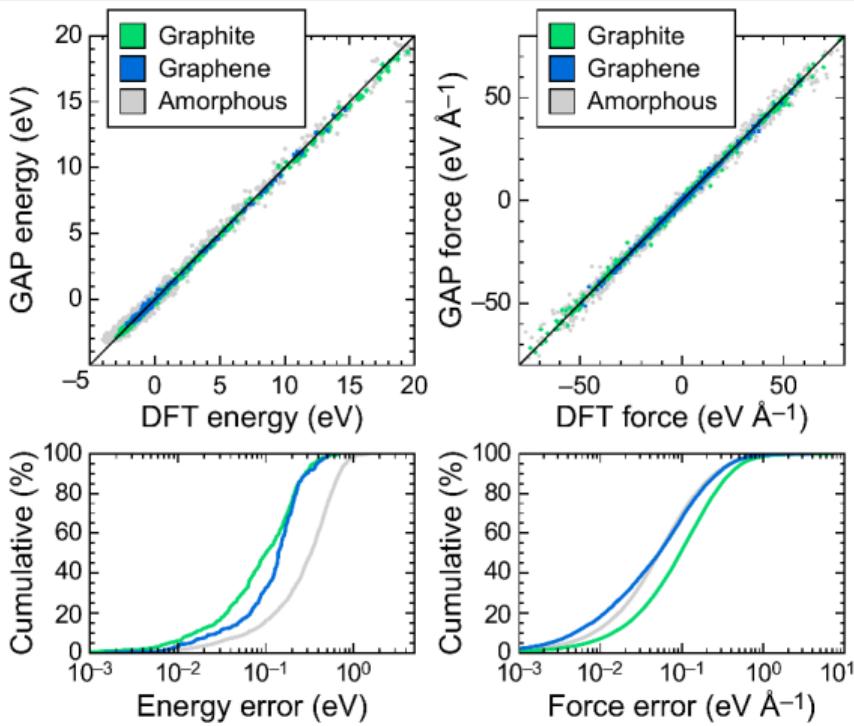
Aplicaciones en baterías de litio: LiC

Base de datos:

- Átomos de Li en posiciones aleatorias de estructuras de:
 - ➊ grafito desordenado (24 átomos y 561 estructuras),
 - ➋ grafeno (24 átomos y 192 estructuras), y
 - ➌ carbono amorfó (64 átomos y 1664 estructuras)hasta un 10% de concentración.

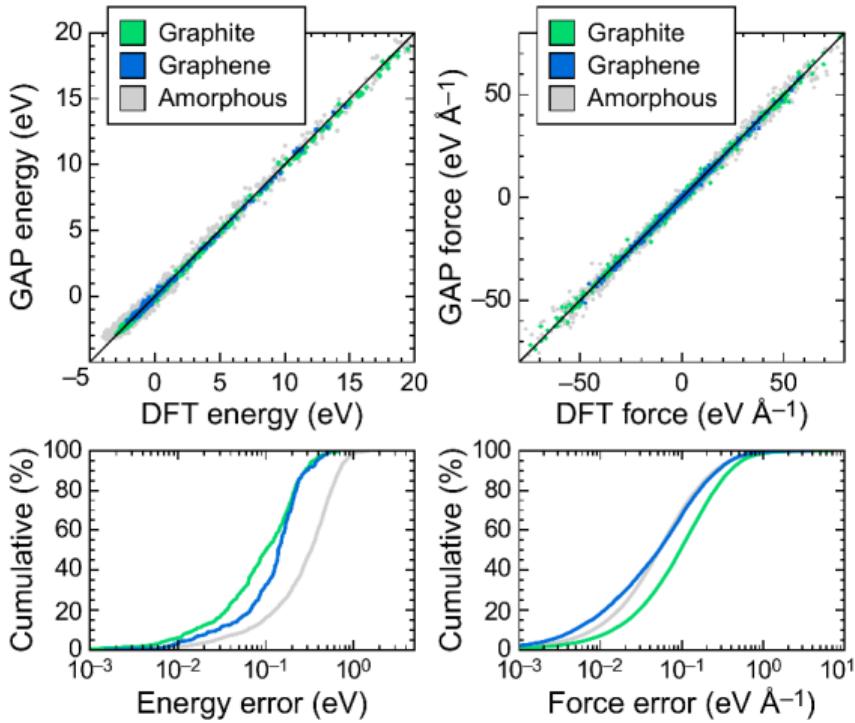


Aplicaciones en baterías de litio: LiC



RMSE (MAE) de la energía de intercalación de Li: 0.37 (0.29) eV/átomo

Aplicaciones en baterías de litio: LiC



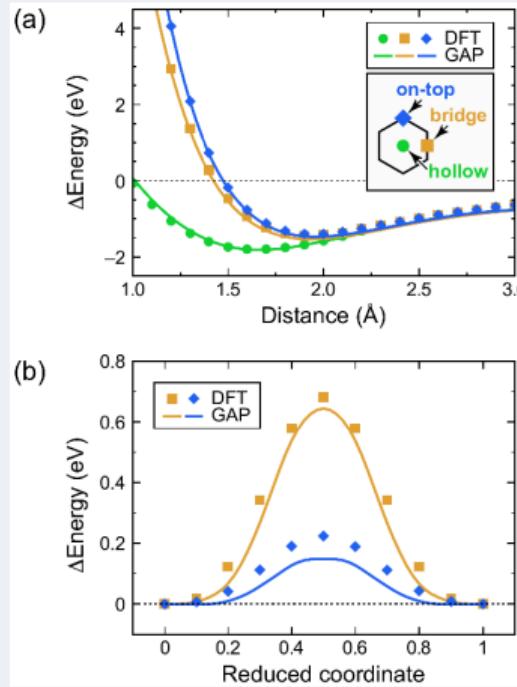
RMSE (MAE) de la energía de intercalación de Li: 0.37 (0.29) eV/átomo

Dividido por grupos (RMSE):

- a-C: 0.43 eV/átomo,
- grafito: 0.17 eV/átomo.
- grafeno: 0.19 eV/átomo.

Aplicaciones en baterías de litio: LiC

Absorción de un átomo de Li y difusión entre dos mínimos de potencial



Simulaciones de dinámica molecular

4 átomos de Li en una estructura de grafito desordenada.

- Temperatura: 1000 K
- Paso temporal: 1 fs
- Pasos de equilibración: 25 ps
- Pasos de sampleo: 50 ps

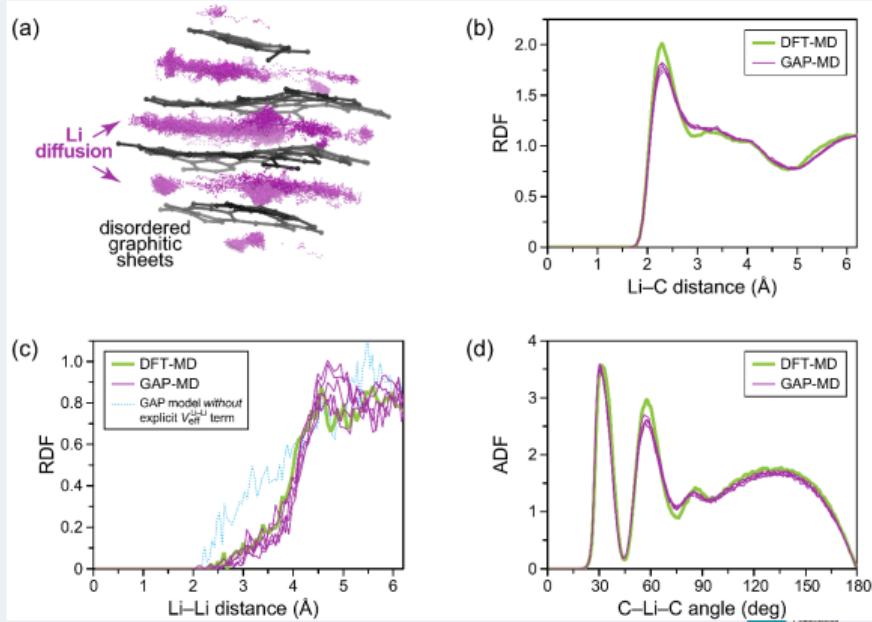
Aplicaciones en baterías de litio: LiC

Simulaciones de dinámica molecular

4 átomos de Li en una estructura de grafito desordenada.

- Temperatura: 1000 K
- Paso temporal: 1 fs
- Pasos de equilibración: 25 ps
- Pasos de sampleo: 50 ps

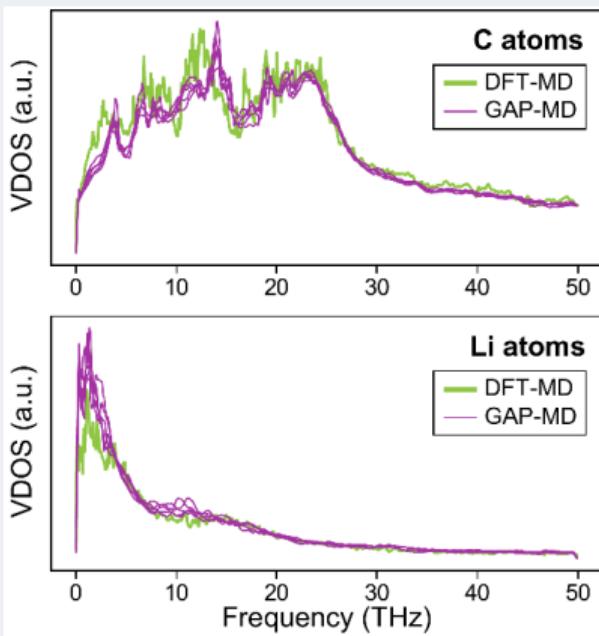
Número de coordinación Li-C: 7.3 (DFT), 6.9 (GAP).



Aplicaciones en baterías de litio: LiC

Simulaciones de dinámica molecular

4 átomos de Li en una estructura de grafito desordenada.



Velocity sensitivities of states usando la función de autocorrelación de las velocidades.

Índice

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

Li_3PO_4

LiC

Li_xSi

4 Conclusiones

Conclusiones