

# 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



April 1, 2022

# Índice

## 1 Introducción

Teoría del Funcional de la Densidad electrónica (DFT)

Potenciales interatómicos empíricos (FF)

Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

## 2 Potenciales interatómicos de aprendizaje automático

Construcción

Descriptores

Distintos potenciales de aprendizaje automático

## 3 Aplicaciones en baterías de litio

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

$\text{Li}_x\text{C}$

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

## 4 Conclusiones

# Índice

## 1 Introducción

Teoría del Funcional de la Densidad electrónica (DFT)

Potenciales interatómicos empíricos (FF)

Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

## 2 Potenciales interatómicos de aprendizaje automático

Construcción

Descriptores

Distintos potenciales de aprendizaje automático

## 3 Aplicaciones en baterías de litio

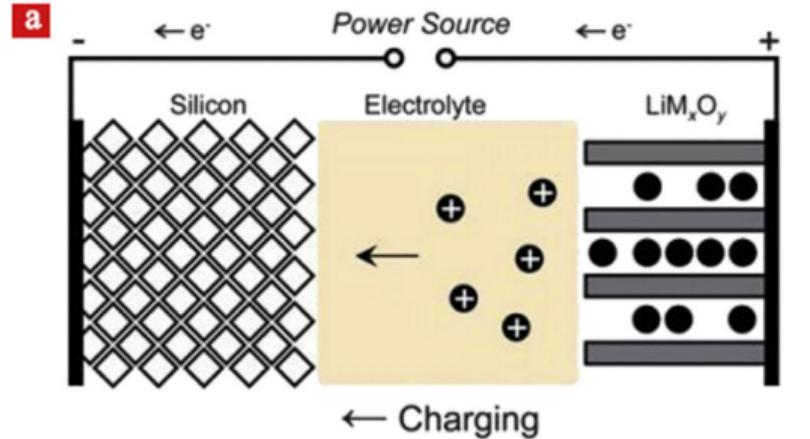
$\text{Li}_3\text{PO}_4$

$\text{Li}_x\text{C}$

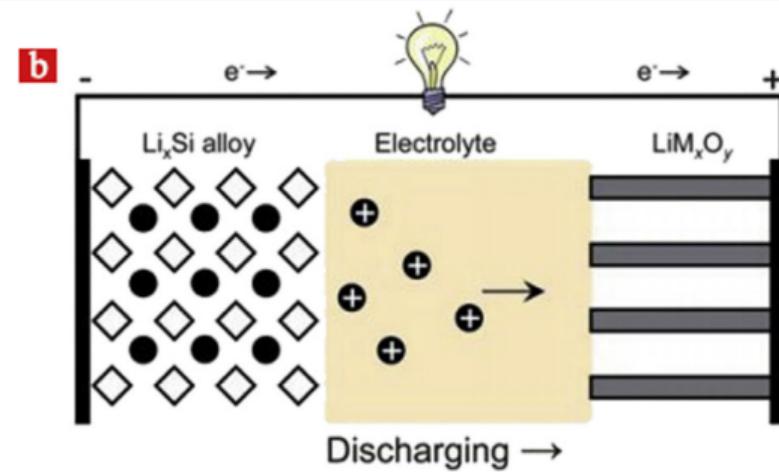
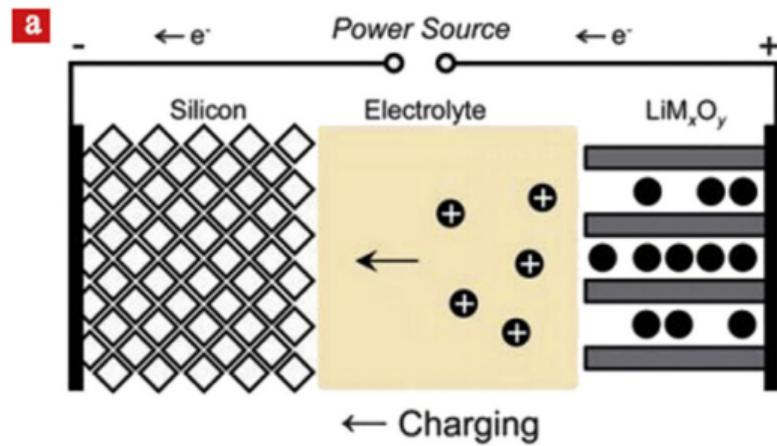
$\text{Li}_x\text{Si}$

## 4 Conclusiones

# Introducción: Funcionamiento de una batería



# Introducción: Funcionamiento de una batería



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 electrónica (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 electrónica (DFT),
- ② campos de fuerzas (FF) en MD, MC, kMC, etc.

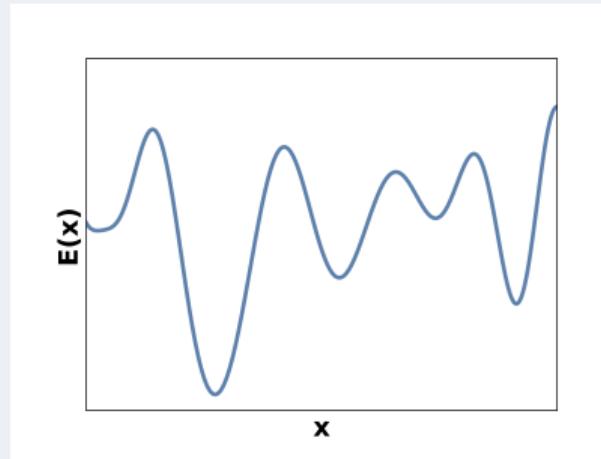
En este seminario se presenta un modelado emergente y complementario, los **potenciales interatómicos de aprendizaje automático** entrenados a partir de datos de referencia provenientes de mecánica cuántica que buscan tener eficiencia y precisión cercanas a las de los FF y de DFT, respectivamente.

# 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 definida 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 definida 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 electrónica (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 electrónica (DFT)**.

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

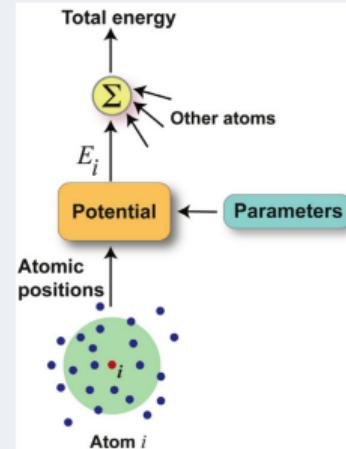
# Introducción: Potenciales interatómicos empíricos (FF)

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.

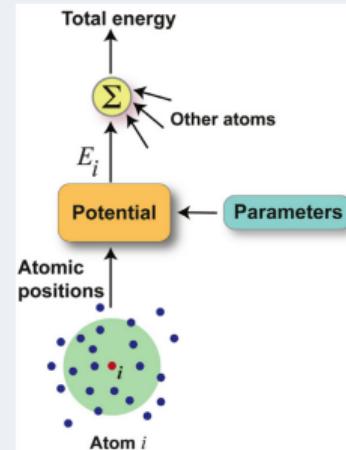


Mishin (2021). *Acta Materialia*

# 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.



Mishin (2021). *Acta Materialia*

- Escalas de tiempo y tamaños más grandes que DFT.
- Precisión limitada por la forma funcional.

# Introducción: Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

El **aprendizaje automático** puede aprender alguna relación entre datos y etiquetas, si se cuenta con una gran cantidad datos.

# Introducción: Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

El **aprendizaje automático** puede aprender alguna relación entre datos y etiquetas, si se cuenta con una gran cantidad datos.

En física, química, ciencias de los materiales, los métodos de aprendizaje automático 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)

El **aprendizaje automático** puede aprender alguna relación entre datos y etiquetas, si se cuenta con una gran cantidad datos.

En física, química, ciencias de los materiales, los métodos de aprendizaje automático 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.

# Índice

## 1 Introducción

Teoría del Funcional de la Densidad electrónica (DFT)

Potenciales interatómicos empíricos (FF)

Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

## 2 Potenciales interatómicos de aprendizaje automático

Construcción

Descriptores

Distintos potenciales de aprendizaje automático

## 3 Aplicaciones en baterías de litio

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

$\text{Li}_x\text{C}$

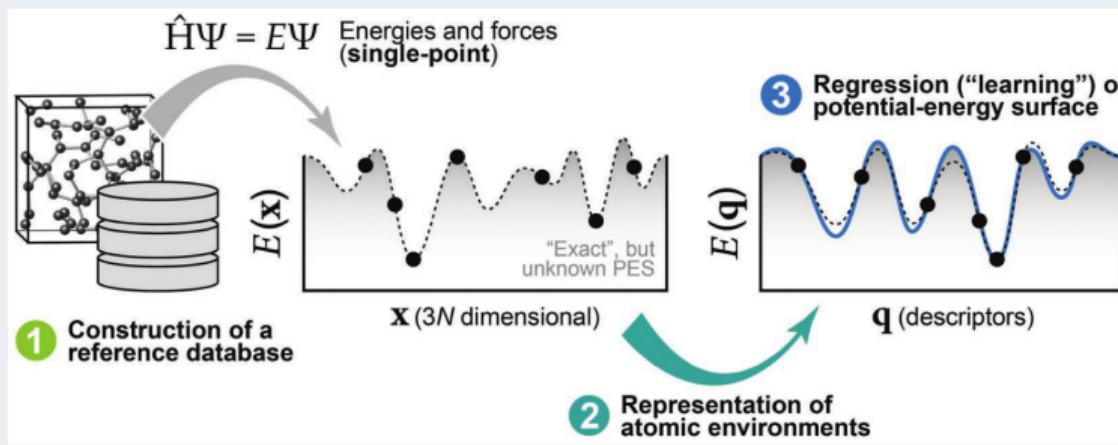
$\text{Li}_x\text{Si}$

## 4 Conclusiones

# Potenciales interatómicos de aprendizaje automático: Construcción

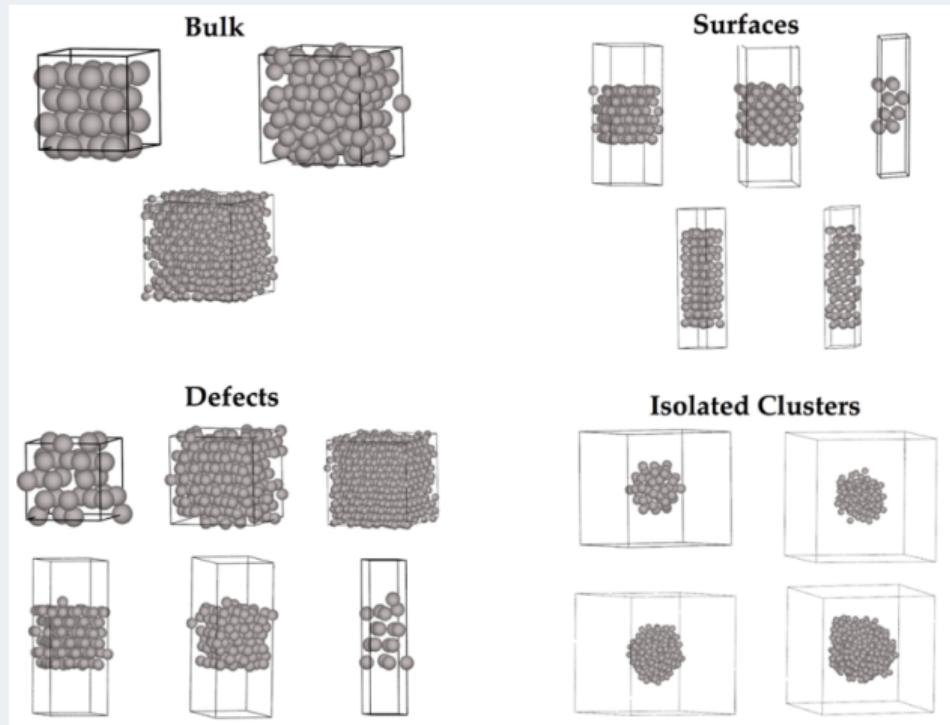
Pasos en la construcción de un MLP:

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



## 1. Cálculos de la estructura electrónica

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

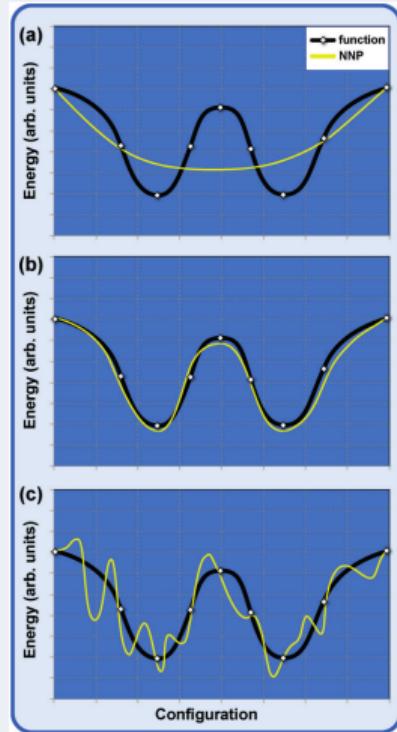


Botu *et al.* (2016). *The Journal of Physical Chemistry C*

**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.

# Potenciales interatómicos de aprendizaje automático: Construcción



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

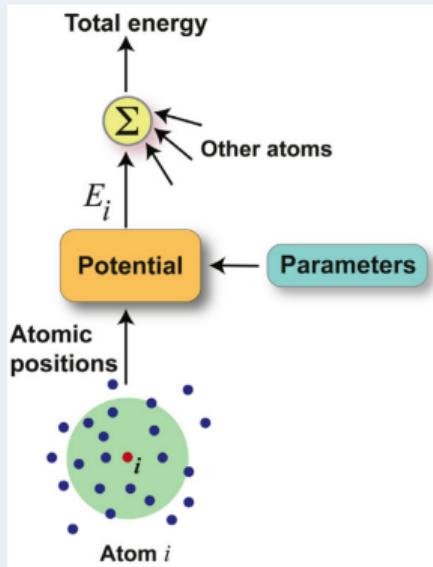
*underfitting, reasonable fit & overfitting.*

Behler (2017). *Angewandte Chemie International*

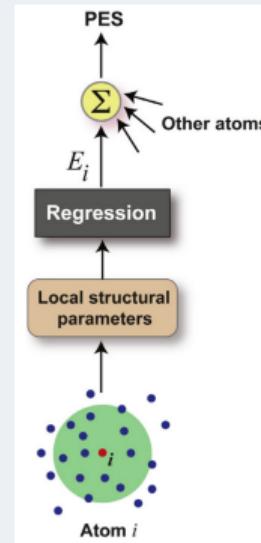
## 4. Validación:

- 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 muestreadas (por ejemplo, comparando resultados de entrenamientos distintos).

## 5. Aplicación en simulaciones:



Mishin (2021). *Acta Materialia*



# Potenciales interatómicos de aprendizaje automático: Descriptores

- Se tiene que obtener el mismo output si las estructuras son equivalentes (en los potenciales clásicos viene dado por la expresión matemática).
- Correspondencia 1 a 1 entre estructura y los valores del descriptor.
- Deben ser rápidos de calcular y diferenciables con respecto a las posiciones atómicas.

# Potenciales interatómicos de aprendizaje automático: Descriptores

**Funciones de simetría centradas en el átomo (ACSF):** El entorno químico está caracterizado por descriptores que dependen de las posiciones de los átomos hasta un radio de corte  $R_c$

$$f_c(R_{ij}) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left( \cos\left(\frac{\pi R_{ij}}{R_c}\right) + 1 \right) & R_{ij} \leq R_c \\ 0 & R_{ij} > R_c \end{cases}$$

# Potenciales interatómicos de aprendizaje automático: Descriptores

**Funciones de simetría centradas en el átomo (ACSF):** El entorno químico está caracterizado por descriptores que dependen de las posiciones de los átomos hasta un radio de corte  $R_c$

$$f_c(R_{ij}) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left( \cos\left(\frac{\pi R_{ij}}{R_c}\right) + 1 \right) & R_{ij} \leq R_c \\ 0 & R_{ij} > R_c \end{cases}$$

**Función radial:**

$$G_i^{atom,rad} = \sum_{j=1}^{N_{atom}} e^{-\eta(R_{ij}-R_s)^2} \cdot f_c(R_{ij})$$

**Función angular**

$$G_i^{atom,rad} = 2^{1-\xi} \sum_{j,k \neq i}^{all} (1 + \lambda \cos(\theta_{ijk}))^\xi e^{-\eta(R_{ij}^2 + R_{ik}^2 + R_{jk}^2)} \cdot f_c(R_{ij}) \cdot f_c(R_{ik}) \cdot f_c(R_{jk})$$

# Potenciales interatómicos de aprendizaje automático: Descriptores

**Funciones de simetría centradas en el átomo (ACSF):** El entorno químico está caracterizado por descriptores que dependen de las posiciones de los átomos hasta un radio de corte  $R_c$

$$f_c(R_{ij}) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left( \cos\left(\frac{\pi R_{ij}}{R_c}\right) + 1 \right) & R_{ij} \leq R_c \\ 0 & R_{ij} > R_c \end{cases}$$

**Función radial:**

$$G_i^{atom,rad} = \sum_{j=1}^{N_{atom}} e^{-\eta(R_{ij}-R_s)^2} \cdot f_c(R_{ij})$$

**Función angular**

$$G_i^{atom,rad} = 2^{1-\xi} \sum_{j,k \neq i}^{all} (1 + \lambda \cos(\theta_{ijk}))^\xi e^{-\eta(R_{ij}^2 + R_{ik}^2 + R_{jk}^2)} \cdot f_c(R_{ij}) \cdot f_c(R_{ik}) \cdot f_c(R_{jk})$$

Usualmente se usan entre 50-100 funciones de simetría por átomo variando los parámetros.

**Superposición suave de las posiciones atómicas:** La densidad de vecinos viene dada por

$$\rho_{SOAP}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^{N_{env}} \exp(-\alpha|\mathbf{R} - \mathbf{R}_i|^2)$$

**Superposición suave de las posiciones atómicas:** La densidad de vecinos viene dada por

$$\rho_{SOAP}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^{N_{env}} \exp(-\alpha|\mathbf{R} - \mathbf{R}_i|^2)$$

$\rho_{SOAP}$  no es invariante ante rotaciones, entonces se define el kernel SOAP

$$k(\rho_{SOAP}, \rho'_{SOAP}) = \int d\hat{\mathbf{R}} \left| \int \rho_{SOAP}(\mathbf{r}) \rho'_{SOAP}(\hat{\mathbf{R}}\mathbf{r}) dr \right|^{\xi}$$

normalizado por el factor  $\frac{1}{\sqrt{k(\rho_{SOAP}, \rho_{SOAP}) k(\rho'_{SOAP}, \rho'_{SOAP})}}$

## Expansión de la distribución radial/angular:

$$RDF_i(r) = \sum_{\mathbf{R}_j \in \gamma_i^{R_c}} \delta(r - R_{ij}) f_c(R_{ij}) w_{t_j},$$

$$ADF_i(\theta) = \sum_{\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k \in \gamma_i^{R_c}} \delta(\theta - \theta_{ijk}) f_c(R_{ij}) f_c(R_{ik}) w_{t_j} w_{t_k},$$

donde  $w_{t_i}$  es el peso de la especie de átomos  $t_i$ .

## Expansión de la distribución radial/angular:

$$RDF_i(r) = \sum_{\mathbf{R}_j \in \gamma_i^{R_c}} \delta(r - R_{ij}) f_c(R_{ij}) w_{t_j},$$

$$ADF_i(\theta) = \sum_{\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k \in \gamma_i^{R_c}} \delta(\theta - \theta_{ijk}) f_c(R_{ij}) f_c(R_{ik}) w_{t_j} w_{t_k},$$

donde  $w_{t_i}$  es el peso de la especie de átomos  $t_i$ .

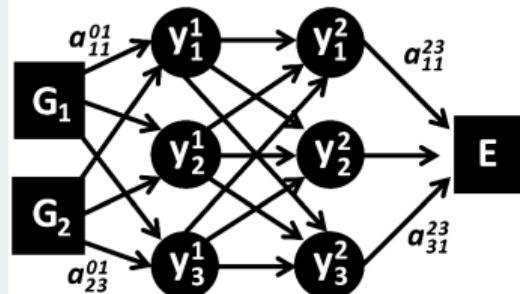
Un descriptor independiente del tamaño del problema se obtiene expandiendo ambas cantidades en una base ortonormal (usualmente, polinomios de Chebyshev) hasta un orden  $N$ .

# Potenciales interatómicos de aprendizaje automático

## Redes neuronales (NN)

- Red neuronal feed-forward.
- Flexibilidad funcional para representar funciones arbitrarias.

Input Layer	Hidden Layer 1	Hidden Layer 2	Output Layer
-------------	----------------	----------------	--------------



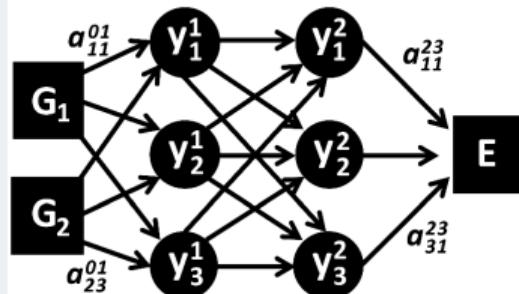
Behler (2016). *The Journal of chemical physics*

# Potenciales interatómicos de aprendizaje automático

## Redes neuronales (NN)

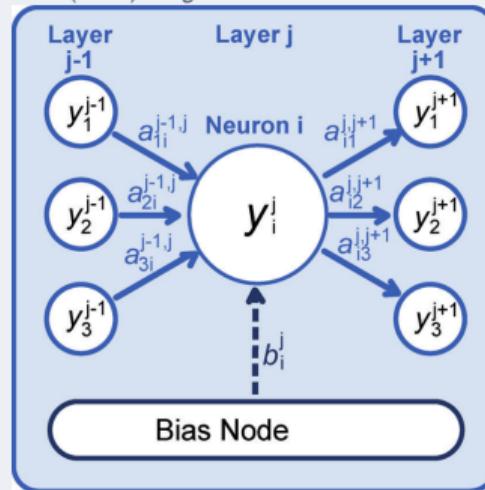
- Red neuronal feed-forward.
- Flexibilidad funcional para representar funciones arbitrarias.

Input Layer      Hidden Layer 1      Hidden Layer 2      Output Layer



Behler (2016). *The Journal of chemical physics*

Behler (2017). *Angewandte Chemie International*



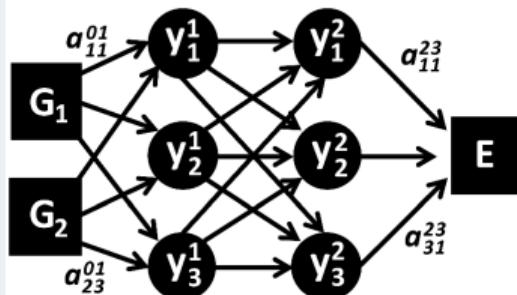
$$E = f \left( b_1^3 + \sum_{k=1}^3 a_{k1}^{23} \cdot f \left( b_k^2 + \sum_{j=1}^3 a_{jk}^{12} \cdot f \left( b_j^1 + \sum_{i=1}^2 G_i \cdot a_{ij}^{01} \right) \right) \right)$$

# Potenciales interatómicos de aprendizaje automático

## Redes neuronales (NN)

- Red neuronal feed-forward.
- Flexibilidad funcional para representar funciones arbitrarias.

Input Layer	Hidden Layer 1	Hidden Layer 2	Output Layer
-------------	----------------	----------------	--------------



Behler (2016). *The Journal of chemical physics*

Los parámetros de peso se determinan usando las energías y las fuerzas de cálculos previos de la estructura electrónica en un proceso iterativo de optimización por el gradiente.

Una vez obtenida toda la información de la base de datos la misma es evaluada durante la simulación directamente.

**Potenciales de aproximación gaussiana (GAP):** Son obtenidos combinando un descriptor adecuado y un kernel para obtener una conexión entre la estructura y la energía:

$$E_i(\mathbf{q}_i) = \sum_{j=1}^{N_{basis}} \alpha_j \chi_j(\mathbf{q}_j).$$

$$E_i = \sum_{j=1}^{N_{train}} \alpha_j K(\mathbf{q}, \mathbf{q}_j).$$

# Potenciales interatómicos de aprendizaje automático

**Potenciales de aproximación gaussiana (GAP):** Son obtenidos combinando un descriptor adecuado y un kernel para obtener una conexión entre la estructura y la energía:

$$E_i(\mathbf{q}_i) = \sum_{j=1}^{N_{basis}} \alpha_j \chi_j(\mathbf{q}_j).$$

$$E_i = \sum_{j=1}^{N_{train}} \alpha_j K(\mathbf{q}, \mathbf{q}_j).$$

La energía atómica,

$$E_i = \sum_{n=1}^{N_{ref}} \alpha_n e^{-\frac{1}{2} \cdot \sum_{l=1}^L [(\mathbf{q}_l - \mathbf{q}_{n,l}) / \theta_l]^2},$$

# Potenciales interatómicos de aprendizaje automático

**Potenciales de aproximación gaussiana (GAP):** Son obtenidos combinando un descriptor adecuado y un kernel para obtener una conexión entre la estructura y la energía:

$$E_i(\mathbf{q}_i) = \sum_{j=1}^{N_{basis}} \alpha_j \chi_j(\mathbf{q}_j).$$

$$E_i = \sum_{j=1}^{N_{train}} \alpha_j K(\mathbf{q}, \mathbf{q}_j).$$

La energía atómica,

$$E_i = \sum_{n=1}^{N_{ref}} \alpha_n e^{-\frac{1}{2} \cdot \sum_{l=1}^L [(\mathbf{q}_l - \mathbf{q}_{n,l})/\theta_l]^2},$$

es una suma pesada sobre las energías de los entornos atómicos conocidos en los datos de referencia, que tienen que estar disponibles a la hora de utilizar este potencial.

# Índice

## 1 Introducción

Teoría del Funcional de la Densidad electrónica (DFT)

Potenciales interatómicos empíricos (FF)

Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

## 2 Potenciales interatómicos de aprendizaje automático

Construcción

Descriptores

Distintos potenciales de aprendizaje automático

## 3 Aplicaciones en baterías de litio

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

$\text{Li}_x\text{C}$

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

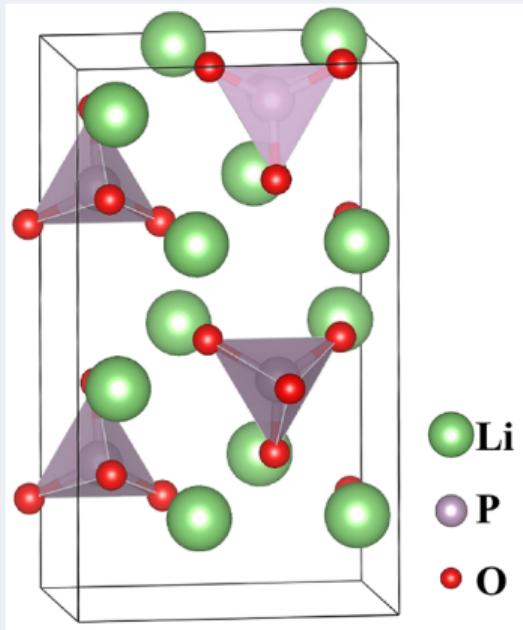
## 4 Conclusiones



Li, W., Ando, Y., Minamitani, E., & Watanabe, S. (2017). Study of Li atom diffusion in amorphous Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> with neural network potential. *The Journal of chemical physics*, 147(21), 214106.

# Aplicaciones en baterías de litio: Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

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

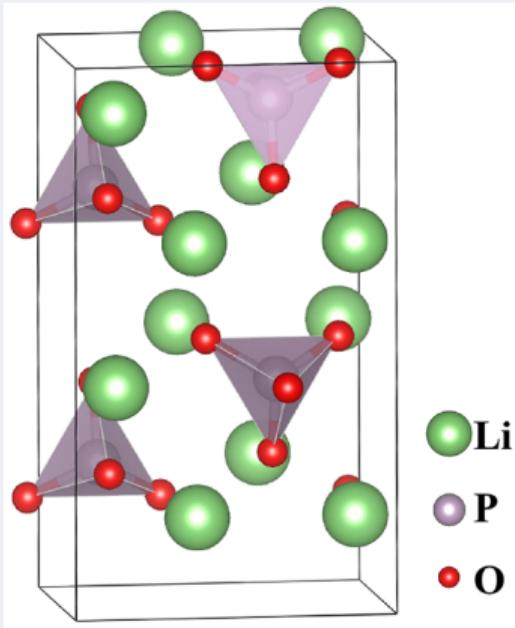


# Aplicaciones en baterías de litio: Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

El **fosfato de litio** ( $\alpha$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) es un electrolito sólido clásico, que puede ser fabricado en películas delgadas.

## Base de datos:

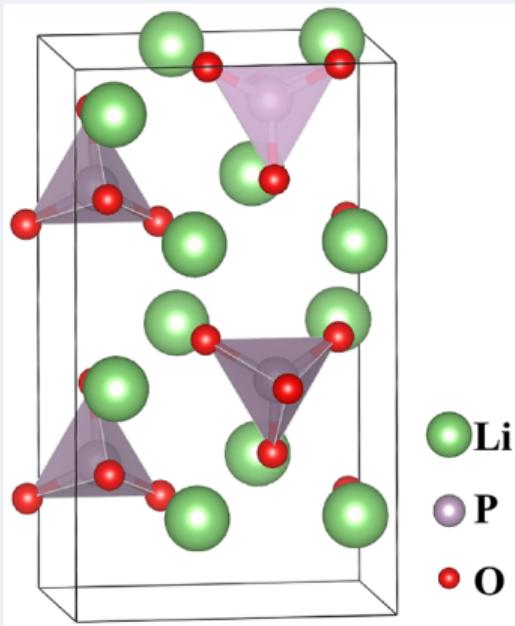
- Las energías de referencia fueron calculadas con DFT (VASP).
- Celdas de 15-16, 29-32, 61-64 átomos.
- Convergencia de la energía en 1 meV/átomo.



# Aplicaciones en baterías de litio: Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

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:



● ● ●  
● Li      ● P  
● ● ●

- 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 Li<sub>2</sub>O de manera aleatoria, de los *frames* anteriores.
  - ③ Imágenes 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<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

## Preparación de los datos y entrenamiento:

- Se usaron los dos tipos de descriptores ASCF, radial y angular, con un radio de corte de 7Å.
- Redes neuronales para cada especie de átomo con 2 capas ocultas y 15 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: $\text{Li}_3\text{PO}_4$

## 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 15 nodos en cada una de ellas. Tangente hiperbólica como función de activación. Función de activación lineal en el nodo de salida.

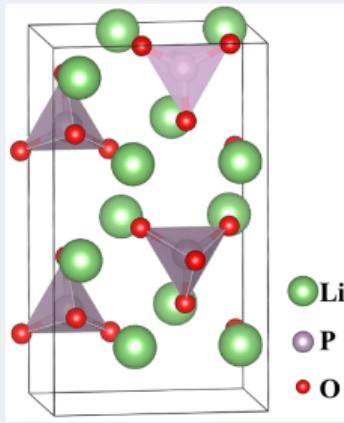
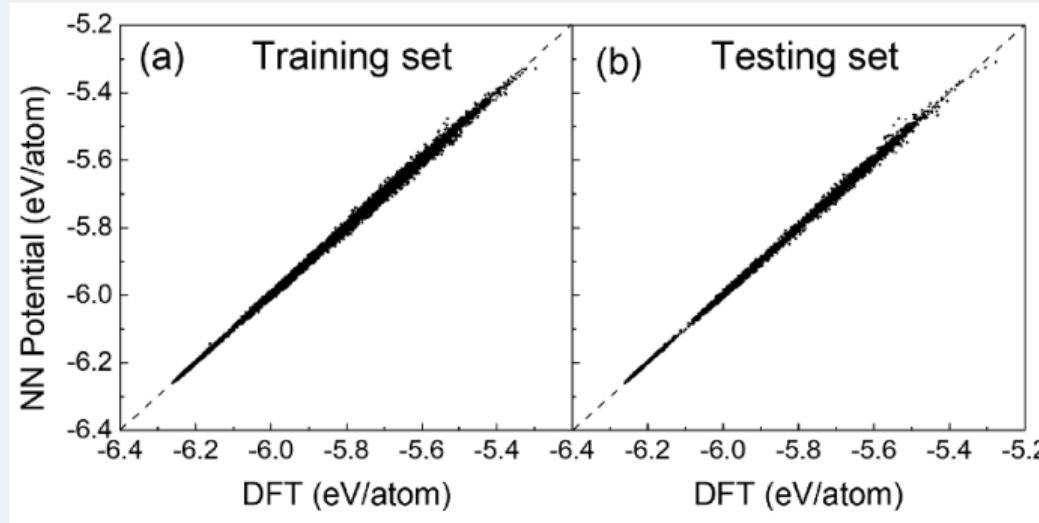


TABLE I. The root mean squared errors (RMSEs) of the NN energies obtained for the training set and the testing set of the  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  system using different input symmetry function sets. The number of parameters in the NN potential is also given for each architecture.

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

# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_3\text{PO}_4$



Li *et al.* (2017). *The Journal of chemical physics*

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

# Aplicaciones en baterías de litio: Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

## Uso en simulaciones

Templado simulado para obtener a-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:

- ① *melting* a 6000 K por 15 ps de  $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,
- ② *quenching* de 6000 K a 300 K a una tasa de 1 K/fs.

# Aplicaciones en baterías de litio: Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

## Uso en simulaciones

Templado simulado para obtener a-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:

- ① *melting* a 6000 K por 15 ps de  $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,
- 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<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

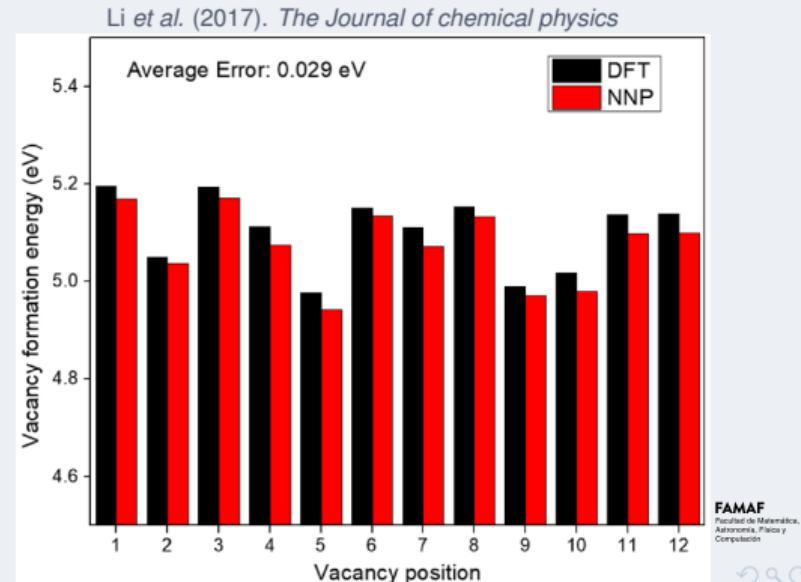
## Uso en simulaciones

Templado simulado para obtener a-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:

- ① *melting* a 6000 K por 15 ps de  $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,
- ② *quenching* de 6000 K a 300 K a una tasa de 1 K/fs.

Energía de formación de vacancias

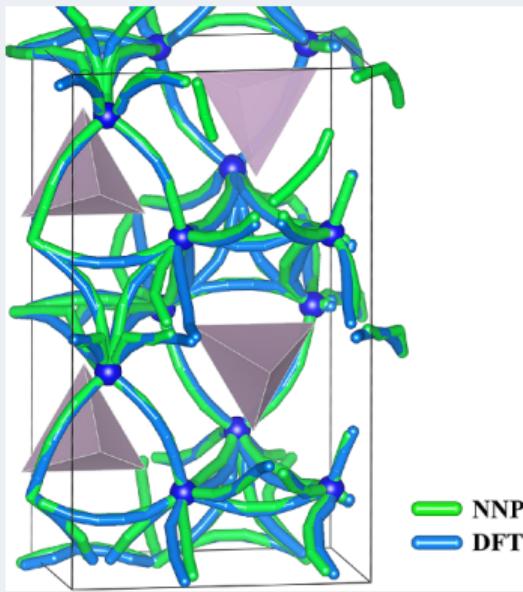
$$E_f = E[V_{Li}] - E[bulk] + \mu_{Li}$$



# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_3\text{PO}_4$

## Uso en simulaciones

Difusión de Li en la estructura con una vacancia.



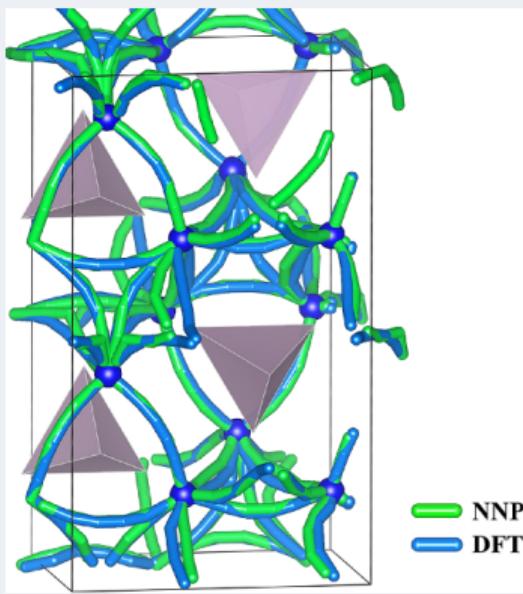
Se obtuvieron 46 caminos de migración para los átomos de Li mediante la técnica de NEB.

Li et al. (2017). *The Journal of chemical physics*

# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_3\text{PO}_4$

## 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.

Li et al. (2017). *The Journal of chemical physics*

# Aplicaciones en baterías de litio: Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

## Uso en simulaciones

Difusión de Li en la estructura con una vacancia.

Usando los NEBs obtenidos, se realizan simulaciones de kMC

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

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

$100 \times 10^6$  MC eventos realizados a distintas temperaturas.

# Aplicaciones en baterías de litio: Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

## Uso en simulaciones

Difusión de Li en la estructura con una vacancia.

Usando los NEBs obtenidos, se realizan simulaciones de kMC

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

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

$100 \times 10^6$  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: Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

## Uso en simulaciones

Difusión de Li en la estructura con una vacancia.

Usando los NEBs obtenidos, se realizan simulaciones de kMC

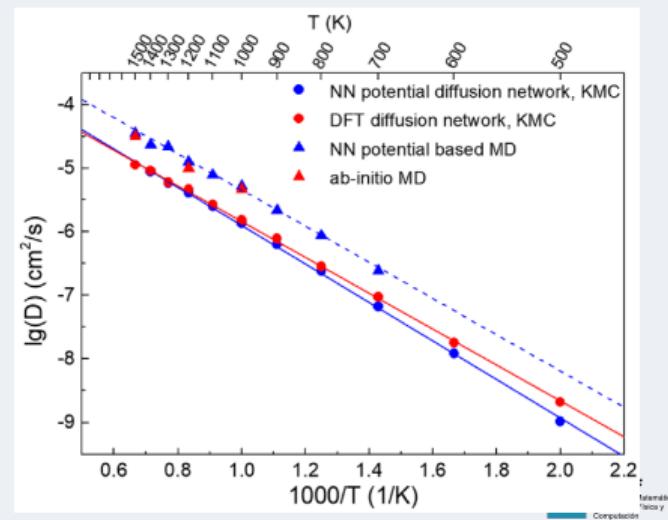
$$p = k \exp \left( -\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T} \right),$$

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

$100 \times 10^6$  MC eventos realizados a distintas temperaturas.

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

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



# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_3\text{PO}_4$

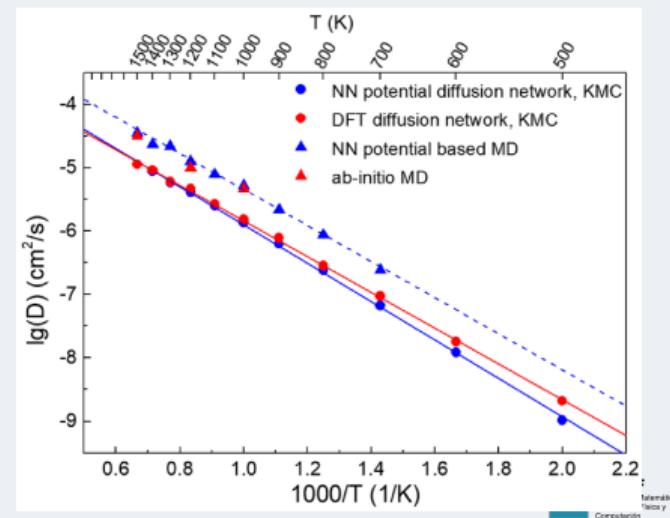
## Uso en simulaciones

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<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

## Uso en simulaciones

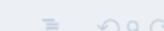
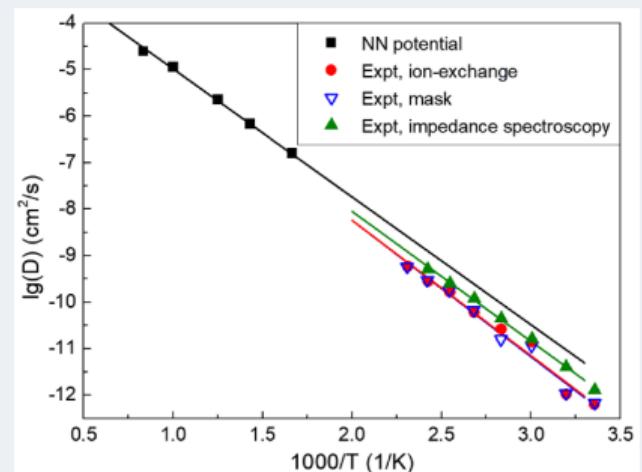
Difusión de Li en la estructura con una vacancia.

Simulación de dinámica molecular con el potencial NN:

- a-Li<sub>2.906</sub>PO<sub>4</sub>,
- 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).

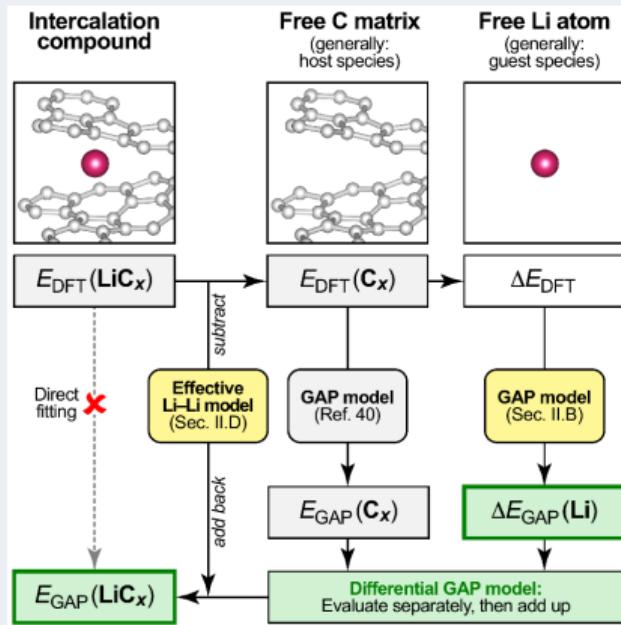


# $\text{Li}_x\text{C}$

Fujikake, S., Deringer, V. L., Lee, T. H., Krynski, M., Elliott, S. R., & Csányi, G. (2018). Gaussian approximation potential modeling of lithium intercalation in carbon nanostructures. *The Journal of chemical physics*, 148(24), 241714.

# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_x\text{C}$

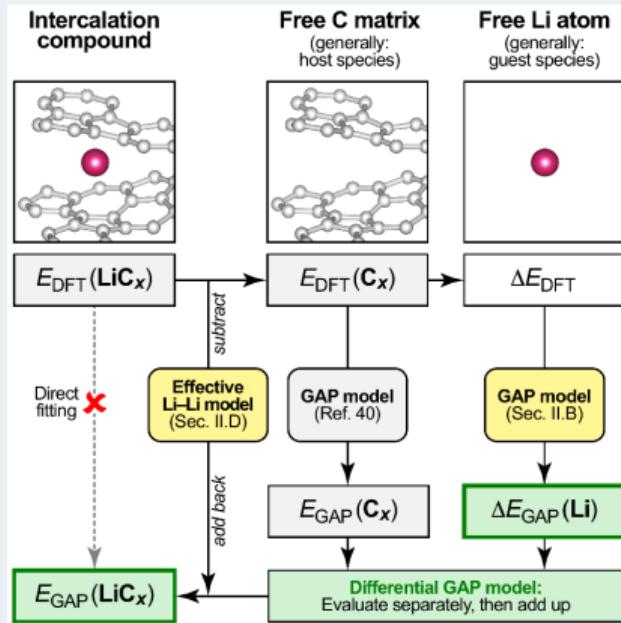
Los ánodos de las baterías de litio suelen ser de **grafito** u otras nanoestructuras de carbono.



Fujikake et al. (2018). *The Journal of chemical physics*

# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_x\text{C}$

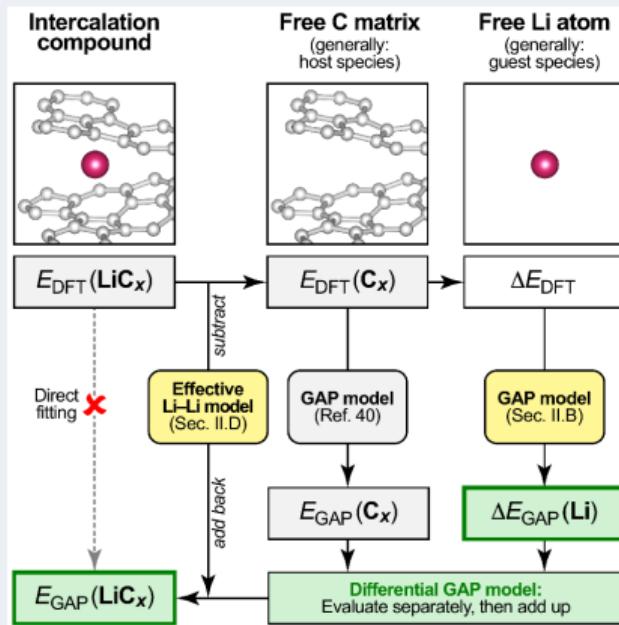
Los ánodos de las baterías de litio suelen ser de **grafito** u otras nanoestructuras de carbono.



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: $\text{Li}_x\text{C}$

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.

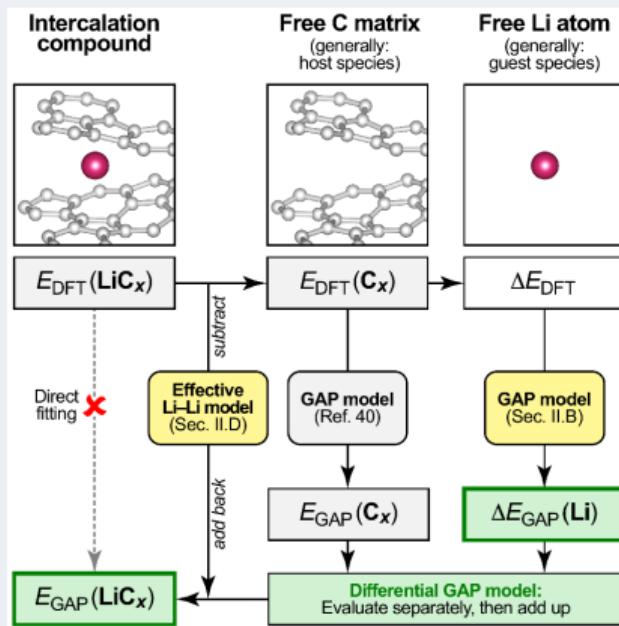
Fitean las diferencias en energía que se dan al insertar Li,

$$\Delta E_{\text{DFT}} = E_{\text{DFT}}(\text{Li}_x\text{C}) - E_{\text{DFT}}(\text{C}_x) - E_{\text{DFT}}(\text{Li}),$$

con un potencial GAP.

# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_x\text{C}$

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).

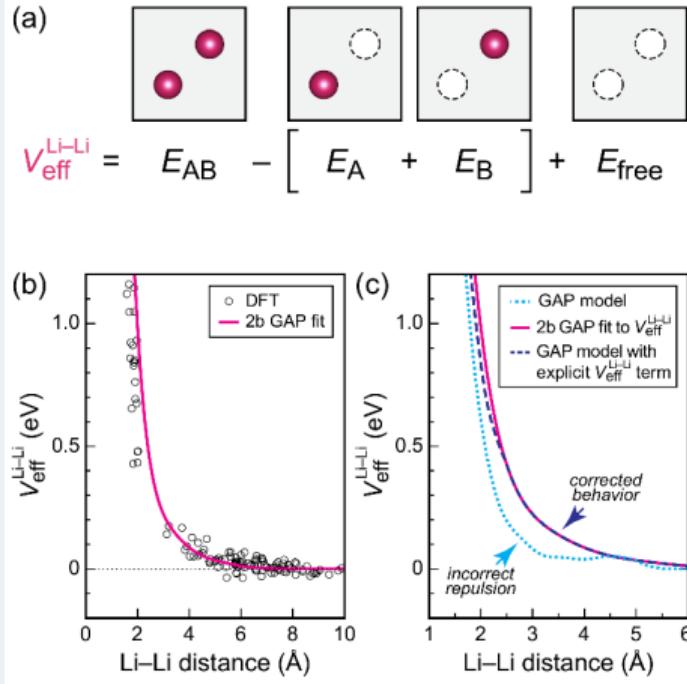
# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_x\text{C}$

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

# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_x\text{C}$

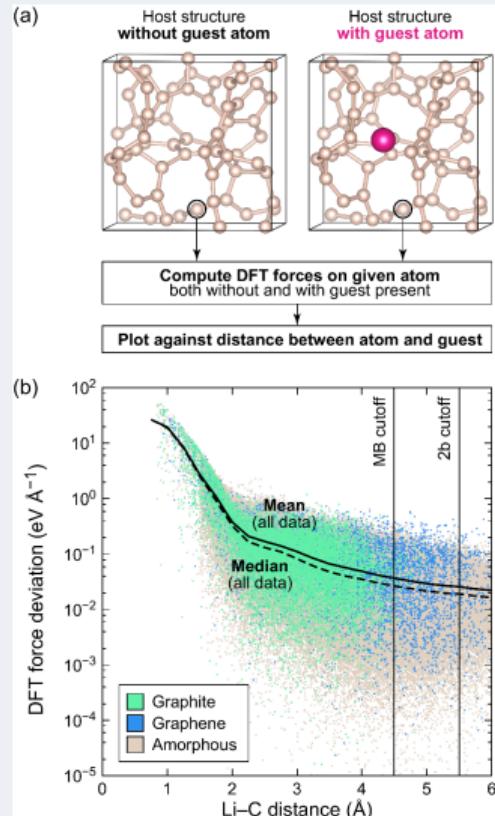
El método directo no da buenos resultados para la interacción Li-Li.

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



Fujikake *et al.* (2018). *The Journal of chemical physics*

# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_x\text{C}$

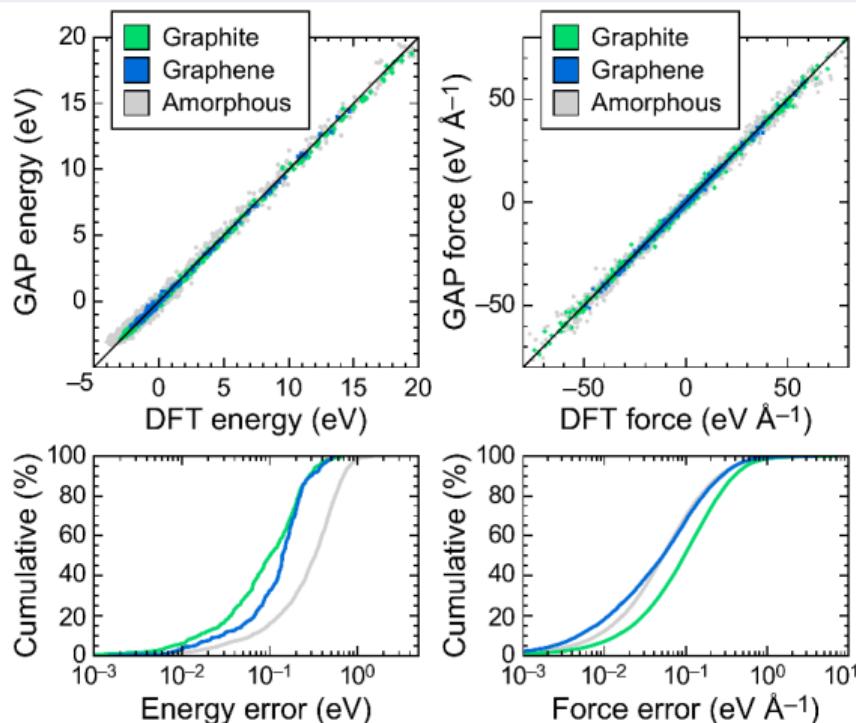


Fujikake *et al.* (2018). *The Journal of chemical physics*

## Base de datos:

- Átomos de Li en posiciones aleatorias de estructuras de:
    - ① grafito desordenado (24 átomos y 561 estructuras),
    - ② grafeno (24 átomos y 192 estructuras), y
    - ③ carbono amorfó (64 átomos y 1664 estructuras)
- hasta un 10% de concentración.

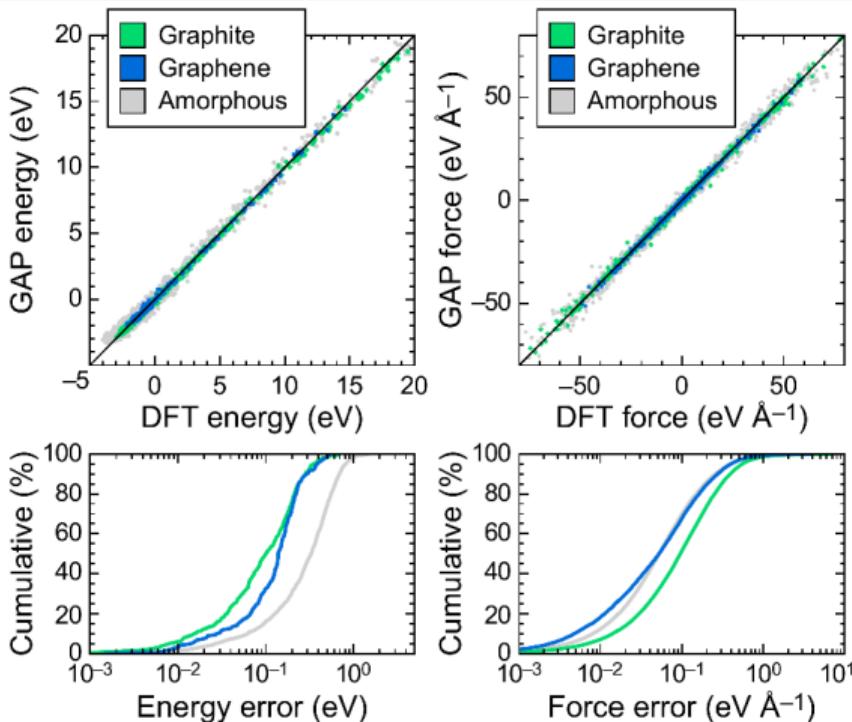
# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_x\text{C}$



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

Fujikake *et al.* (2018). *The Journal of chemical physics*

# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_x\text{C}$



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: $\text{Li}_x\text{C}$

## Simulaciones de dinámica molecular

4 átomos de Li en una estructura de grafito desordenada.

- Temperatura: 1000 K
- Paso temporal: 1 fs
- Tiempo de equilibración: 25 ps
- Tiempo de muestreo: 50 ps

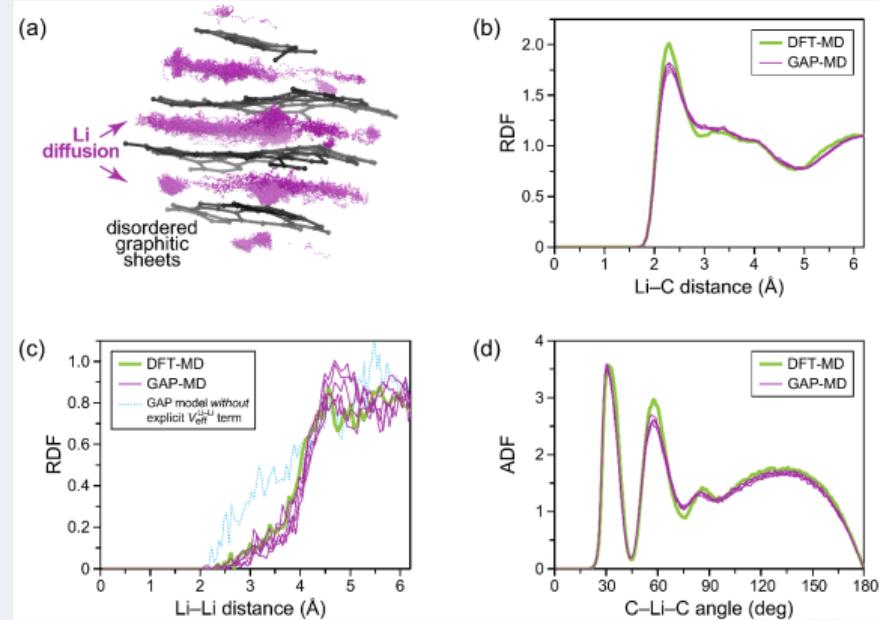
# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_x\text{C}$

## Simulaciones de dinámica molecular

4 átomos de Li en una estructura de grafito desordenada.

- Temperatura: 1000 K
- Paso temporal: 1 fs
- Tiempo de equilibración: 25 ps
- Tiempo de muestreo: 50 ps

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

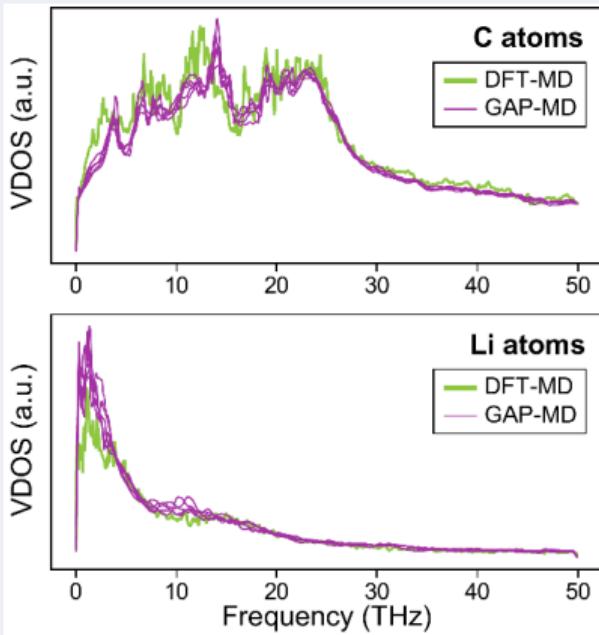


Fujikake et al. (2018). *The Journal of chemical physics*

# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_x\text{C}$

## Simulaciones de dinámica molecular

4 átomos de Li en una estructura de grafito desordenada.



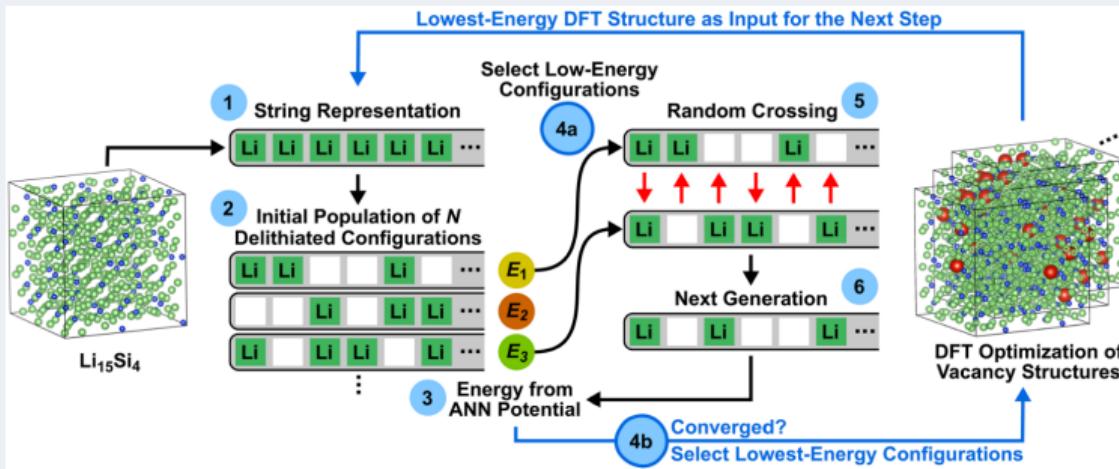
*Vibrational density of states* usando la función de autocorrelación de las velocidades.

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

Artrith, N., Urban, A., & Ceder, G. (2018). Constructing first-principles phase diagrams of amorphous  $\text{Li}_x\text{Si}$  using machine-learning-assisted sampling with an evolutionary algorithm. *The Journal of chemical physics*, 148(24), 241711.

# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_x\text{Si}$

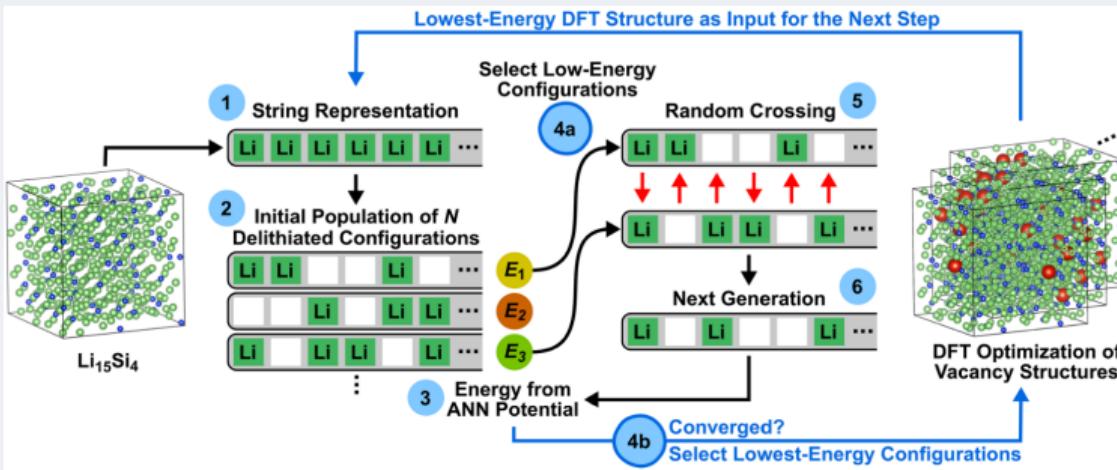
El **silicio** amorfizado es un potencial material de ánodo de alta capacidad para las baterías de litio.



Artrith *et al.* (2018). *The Journal of chemical physics*

# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_x\text{Si}$

El **silicio** amorfizado es un potencial material de ánodo de alta capacidad para las baterías de litio.

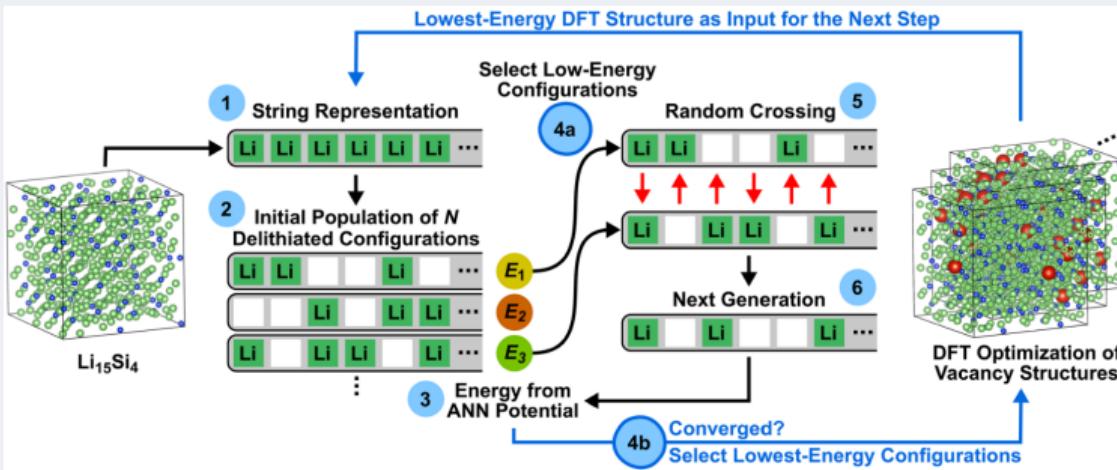


- Potencial NN de 2 capas ocultas con 15 nodos cada una.
- 90% / 10% de datos de referencia DFT para entrenamiento / testing.
- Descriptores: RDF y ADF con  $\omega_{\text{Li}} = -1$ ,  $\omega_{\text{Si}} = 1$  y  $N = 11$  (polinomios de Chebyshev).

Artrith *et al.* (2018). *The Journal of chemical physics*

# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_x\text{Si}$

El **silicio amorfo** es un potencial material de ánodo de alta capacidad para las baterías de litio.

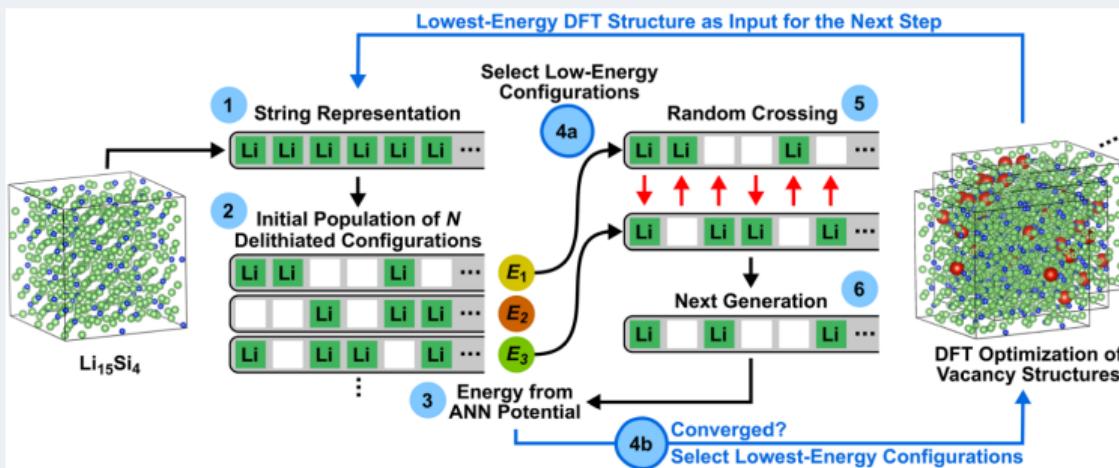


- Generación de estructuras amorfas:
  - 1 Potencial NN con 725 estructuras de DFT (estructuras cristalinas, escaleo isotrópico, vacancias).
  - 2 Mediante algoritmos genéticos se busca que átomo de Li extraer en un proceso de delitiación.

Artrith *et al.* (2018). *The Journal of chemical physics*

# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_x\text{Si}$

El **silicio** amorfizado es un potencial material de ánodo de alta capacidad para las baterías de litio.

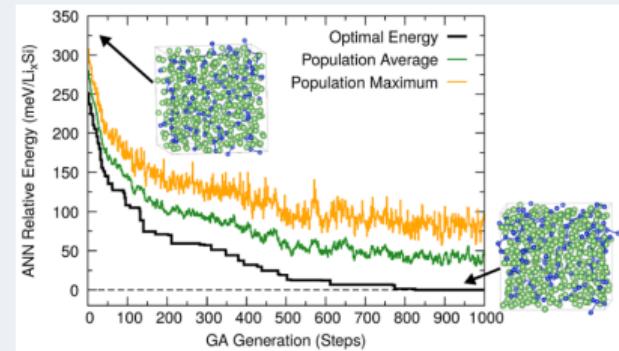
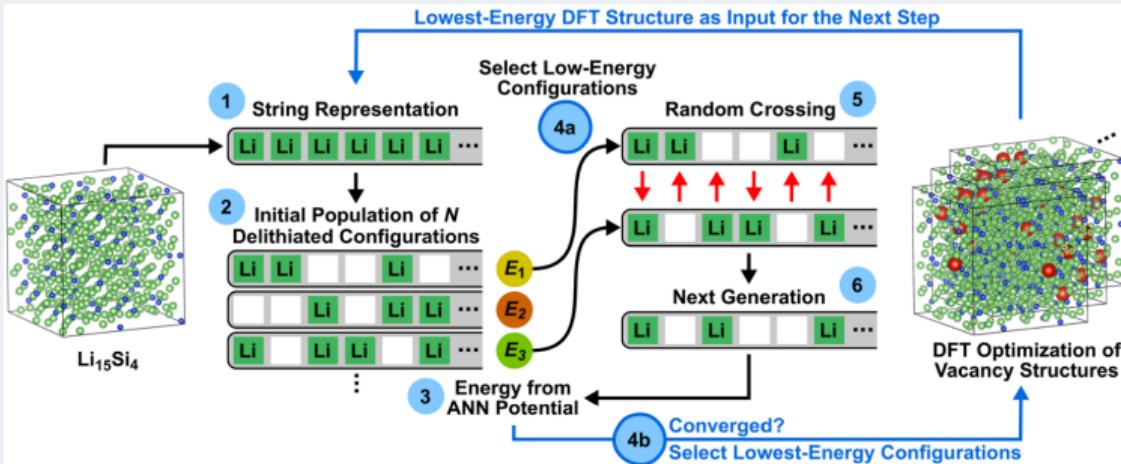


Al menos 30 estructuras son optimizadas por DFT para obtener la estructura inicial del siguiente paso.

Artrith *et al.* (2018). *The Journal of chemical physics*

# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_x\text{Si}$

El **silicio** amorfizado es un potencial material de ánodo de alta capacidad para las baterías de litio.



Artrith *et al.* (2018). *The Journal of chemical physics*

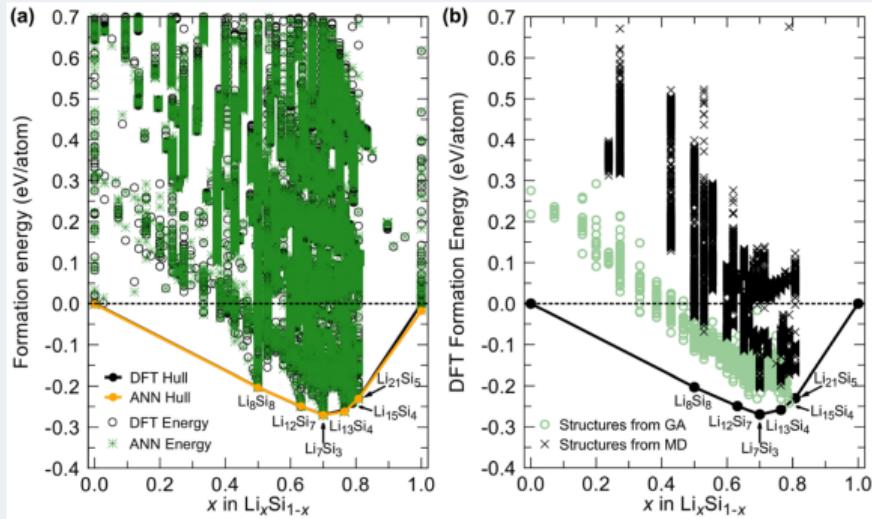
## Simulaciones de dinámica molecular

- Ensamble NVT, paso temporal de 2 fs y algoritmo de Verlet.
- Se reentrenó el potencial con 45000 estructuras de clusters, bordes y con distintos frames de dinámicas a altas temperaturas.
- RMSE: 6.3 (7.7) meV/atom, entrenamiento (testing).

# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_x\text{Si}$

## Simulaciones de dinámica molecular

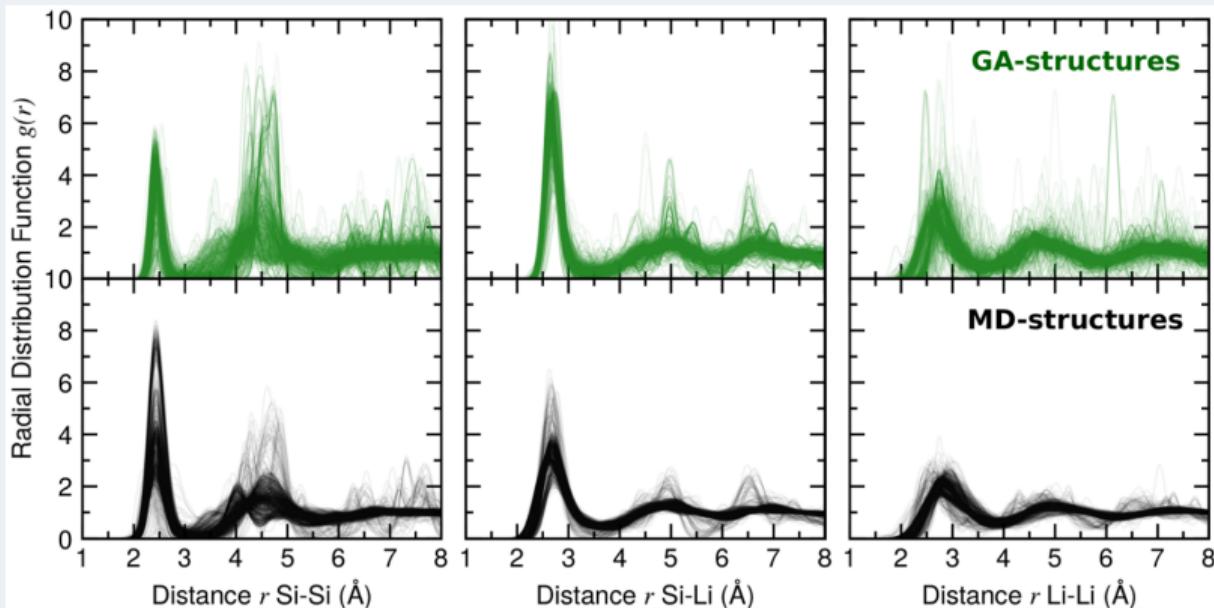
- Ensamble NVT, paso temporal de 2 fs y algoritmo de Verlet.
- Se reentrenó el potencial con 45000 estructuras de clusters, bordes y con distintos frames de dinámicas a altas temperaturas.
- RMSE: 6.3 (7.7) meV/atom, entrenamiento (testing).



Artrith *et al.* (2018). *The Journal of chemical physics*

# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_x\text{Si}$

## Simulaciones de dinámica molecular

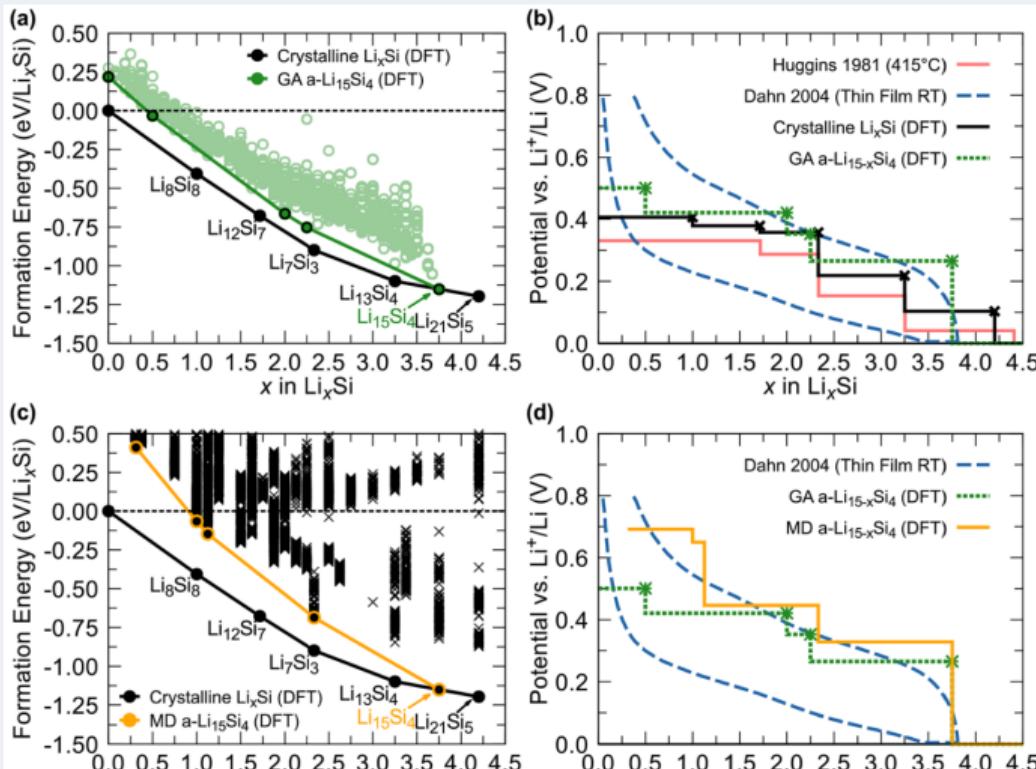


- Orden de largo alcance en GA.

Artrith et al. (2018). *The Journal of chemical physics*

# Aplicaciones en baterías de litio: $\text{Li}_x\text{Si}$

## Simulaciones de dinámica molecular



Artrith *et al.* (2018). *The Journal of chemical physics*

# Índice

## 1 Introducción

Teoría del Funcional de la Densidad electrónica (DFT)

Potenciales interatómicos empíricos (FF)

Potenciales interatómicos de aprendizaje automático (ML)

## 2 Potenciales interatómicos de aprendizaje automático

Construcción

Descriptores

Distintos potenciales de aprendizaje automático

## 3 Aplicaciones en baterías de litio

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

$\text{Li}_x\text{C}$

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

## 4 Conclusiones

# Conclusiones

Se pueden obtener potenciales interatómicos ajustando directamente la PES obtenida mediante cálculos de la estructura electrónica.

# Conclusiones

Se pueden obtener potenciales interatómicos ajustando directamente la PES obtenida mediante cálculos de la estructura electrónica.

Los potenciales de aprendizaje automático están emergiendo como una nueva herramienta complementaria para el modelado de materiales y rápidamente se están convirtiendo lo suficientemente flexibles para ser aplicados en problemas reales de las ciencias de los materiales.

# Conclusiones

Se pueden obtener potenciales interatómicos ajustando directamente la PES obtenida mediante cálculos de la estructura electrónica.

Los potenciales de aprendizaje automático están emergiendo como una nueva herramienta complementaria para el modelado de materiales y rápidamente se están convirtiendo lo suficientemente flexibles para ser aplicados en problemas reales de las ciencias de los materiales.

## Ventajas y desventajas de los potenciales de ML:

# Conclusiones

Se pueden obtener potenciales interatómicos ajustando directamente la PES obtenida mediante cálculos de la estructura electrónica.

Los potenciales de aprendizaje automático están emergiendo como una nueva herramienta complementaria para el modelado de materiales y rápidamente se están convirtiendo lo suficientemente flexibles para ser aplicados en problemas reales de las ciencias de los materiales.

## Ventajas y desventajas de los potenciales de ML:

- Cómputo rápido a la hora de producción.
- Energías precisas, cercanas a las de los métodos de estructura electrónica (errores del orden de unos pocos meV/átomo).

# Conclusiones

Se pueden obtener potenciales interatómicos ajustando directamente la PES obtenida mediante cálculos de la estructura electrónica.

Los potenciales de aprendizaje automático están emergiendo como una nueva herramienta complementaria para el modelado de materiales y rápidamente se están convirtiendo lo suficientemente flexibles para ser aplicados en problemas reales de las ciencias de los materiales.

## Ventajas y desventajas de los potenciales de ML:

- Cómputo rápido a la hora de producción.
- Energías precisas, cercanas a las de los métodos de estructura electrónica (errores del orden de unos pocos meV/átomo).
- Se necesitan muchos datos de entrenamiento y es costoso generarlos.
- Son uno o dos órdenes de magnitud más lentos que los potenciales empíricos.
- Transferibilidad limitada.

# Bibliografía consultada

- Deringer, V. L. (2020). Modelling and understanding battery materials with machine-learning-driven atomistic simulations. *Journal of Physics: Energy*, 2(4), 041003.
- Deringer, V. L., Caro, M. A., & Csányi, G. (2019). Machine learning interatomic potentials as emerging tools for materials science. *Advanced Materials*, 31(46), 1902765.
- Mishin, Y. (2021). Machine-learning interatomic potentials for materials science. *Acta Materialia*, 214, 116980.
- Behler, J. (2017). First principles neural network potentials for reactive simulations of large molecular and condensed systems. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(42), 12828-12840.
- Behler, J. (2016). Perspective: Machine learning potentials for atomistic simulations. *The Journal of chemical physics*, 145(17), 170901.
- Mueller, T., Hernandez, A., & Wang, C. (2020). Machine learning for interatomic potential models. *The Journal of chemical physics*, 152(5), 050902.
- Hong, Y., Hou, B., Jiang, H., & Zhang, J. (2020). Machine learning and artificial neural network accelerated computational discoveries in materials science. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 10(3), e1450.
- Botu, V., Batra, R., Chapman, J., & Ramprasad, R. (2017). Machine learning force fields: construction, validation, and outlook. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(1), 511-522.
- Li, W., Ando, Y., Minamitani, E., & Watanabe, S. (2017). Study of Li atom diffusion in amorphous Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> with neural network potential. *The Journal of chemical physics*, 147(21), 241406.
- Fujikake, S., Deringer, V. L., Lee, T. H., Krynski, M., Elliott, S. R., & Csányi, G. (2018). Gaussian approximation potential modeling of lithium intercalation in carbon nanostructures. *The Journal of chemical physics*, 148(24), 241714.
- Artrith, N., Urban, A., & Ceder, G. (2018). Constructing first-principles phase diagrams of amorphous Li<sub>x</sub>Si using machine-learning-assisted sampling with an evolutionary algorithm. *The Journal of chemical physics*, 148(24), 241711.

# ¿Preguntas?