



# Аппроксимация обменно- корреляционных функционалов в квантовой химии математическими выражениями с помощью символьной регрессии

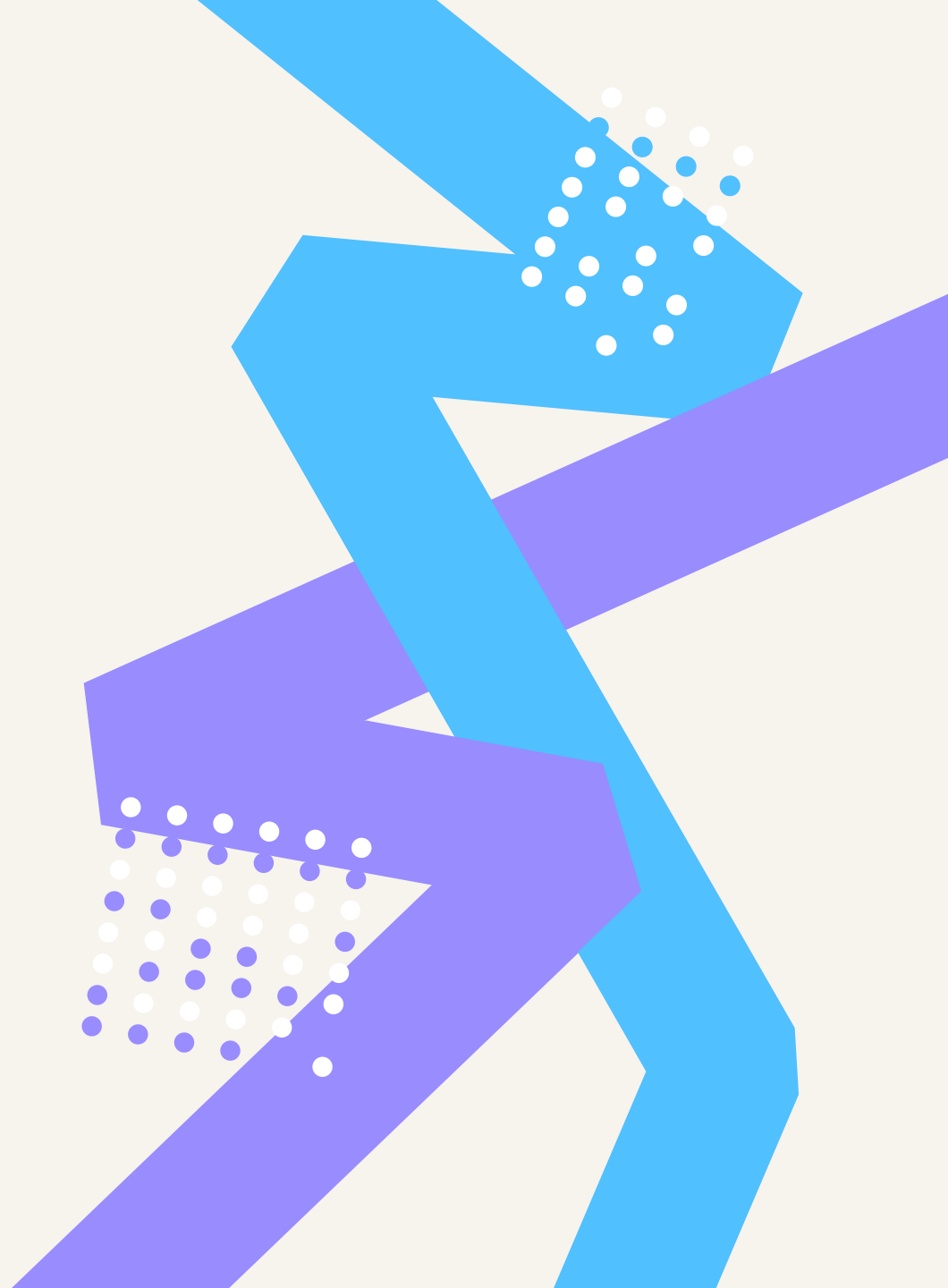
*Выполнили:*

*Ким Павел*

*Кулаев Кирилл*

*Куратор:*

*Рябов Александр*



# Содержание



- 01 Введение
- 02 Обзор методов
- 03 Экспериментальная часть
- 04 Выводы

# 01



## Введение



# Актуальность

$$\hat{H}\Psi = \left[ \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \right] \Psi = \left[ \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi = E\Psi$$

Стационарное уравнение Шредингера

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho]$$

Полная энергия Кона-Шэма

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

the corresponding energy expression, are the only unknowns in the Kohn–Sham approach to density functional theory

Потенциал Кона-Шэма

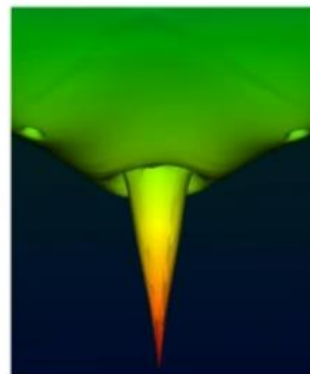
$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$   
Many-body wavefunction

Configuration interaction

$\rho(\mathbf{r}) \xleftrightarrow{v_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]} v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$

Inverse DFT

- ❖ PDE-constrained optimization
- ❖ Complete finite-element basis
- ❖ Cusp correction
- ❖ Correct asymptotics

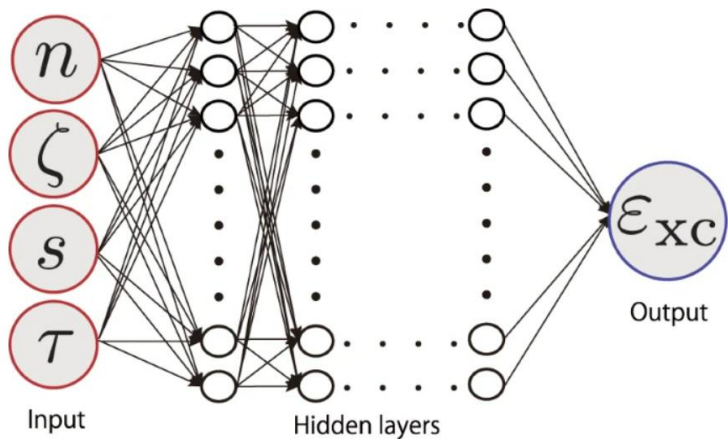


## LDA functionals

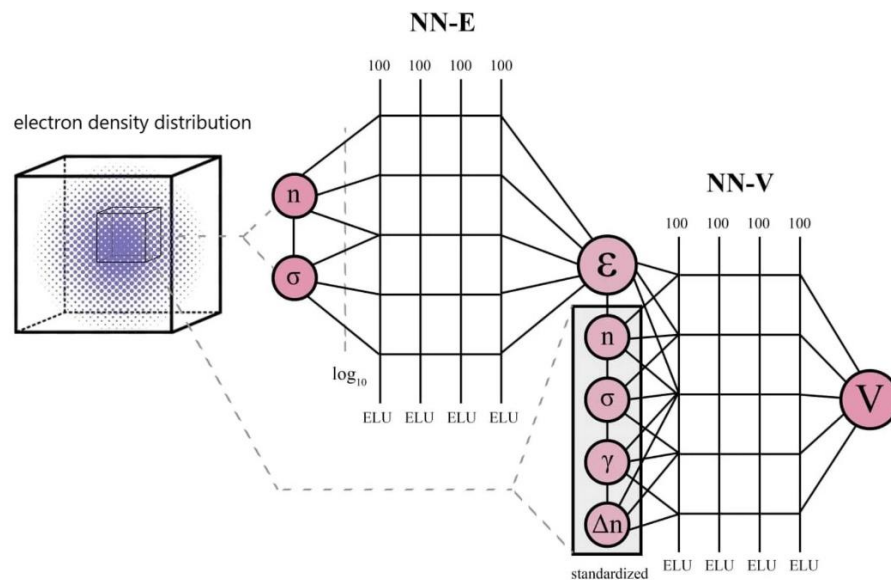
### LDA exchange

- LDA\_X (id=1): Slater exchange
  - P. A. M. Dirac., Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 26, 376 (1930) (doi: 10.1017/S0305004100016108)
  - F. Bloch., Z. Phys. 57, 545 (1929) (doi: 10.1007/BF01340281)
- LDA\_X\_1D\_EXPONENTIAL (id=600): Exchange in 1D for an exponentially screened interaction
  - N. Helbig, J. I. Fuks, M. Casula, M. J. Verstraete, M. A. L. Marques, I. V. Tokatly, and A. Rubio., Phys. Rev. A 83, 032503 (2011) (doi: 10.1103/PhysRevA.83.032503)
- LDA\_X\_1D\_SOFT (id=21): Exchange in 1D for a soft-Coulomb interaction
  - N. Helbig, J. I. Fuks, M. Casula, M. J. Verstraete, M. A. L. Marques, I. V. Tokatly, and A. Rubio., Phys. Rev. A 83, 032503 (2011) (doi: 10.1103/PhysRevA.83.032503)
- LDA\_X\_2D (id=19): Slater exchange
  - P. A. M. Dirac., Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 26, 376 (1930) (doi: 10.1017/S0305004100016108)
  - F. Bloch., Z. Phys. 57, 545 (1929) (doi: 10.1007/BF01340281)
- LDA\_X\_ERF (id=546): Short-range LDA exchange with error function kernel (erfc)
  - P. M. W. Gill, R. D. Adamson, and J. A. Pople., Mol. Phys. 88, 1005-1009 (1996) (doi: 10.1080/00268979609484488)
  - J. Toulouse, A. Savin, and H.-J. Flad., Int. J. Quantum Chem. 100, 1047-1056 (2004) (doi: 10.1002/qua.20259)
  - Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, and K. Hirao., J. Chem. Phys. 120, 8425-8433 (2004) (doi: 10.1063/1.1688752)
- LDA\_X\_RAE (id=549): Rae self-energy corrected exchange
  - A.I.M. Rae., Chem. Phys. Lett. 18, 574 - 577 (1973) (doi: 10.1016/0009-2614(73)80469-5)

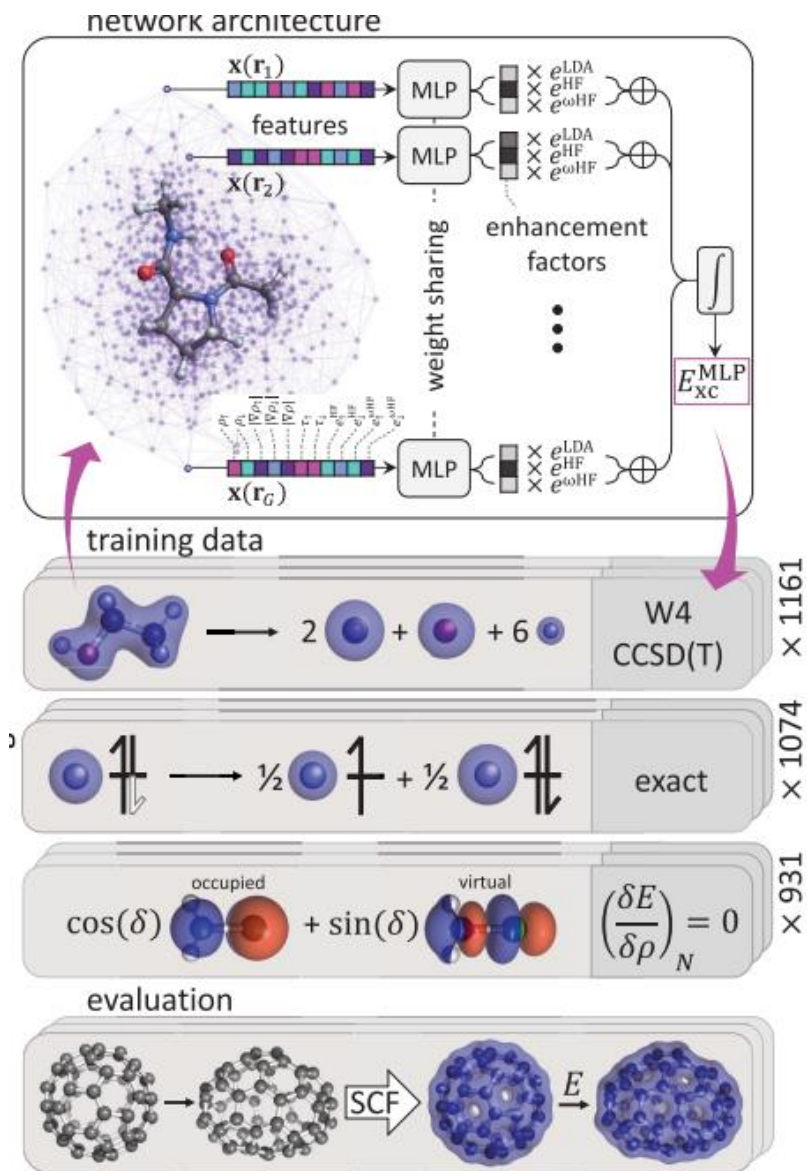
# Мотивация



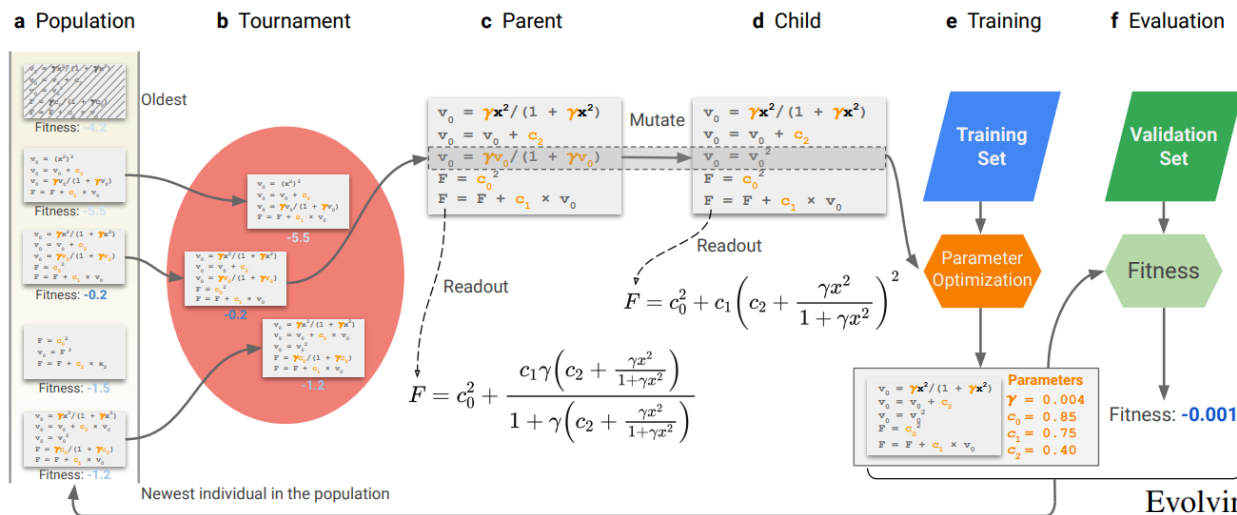
<https://doi.org/10.1038/s41524-020-0310-0>



<https://doi.org/10.1038/s41598-022-18083-1>



[DOI: 10.1126/science.abj6511](https://doi.org/10.1126/science.abj6511)



Evolving symbolic density functionals

<https://doi.org/10.48550/arXiv.2203.02540>

He Ma,<sup>1</sup> Arunachalam Narayanaswamy,<sup>1</sup> Patrick Riley,<sup>1</sup> Li Li,<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Google Research, Mountain View, CA 94043, USA

\*To whom correspondence should be addressed; E-mail: leeley.lili@gmail.com

# Постановка задачи

## → Цель:

Найти аналитический вид существующего нейросетевого обменно-корреляционного функционала, используя модели символьной регрессии

## → Задачи:

- Получить аналитические выражения известных обменно-корреляционных функционалов с помощью существующих алгоритмов символьной регрессии и оценить их эффективность;
- Аппроксимировать существующий нейросетевой обменно-корреляционный функционал с помощью моделей символьной регрессии, оценить качество полученного выражения;
- Сделать расчет полной энергии модельной системы в основном состоянии (молекула  $\text{H}_2\text{O}$ ), используя полученный аналитический вид обменно-корреляционного потенциала, и сравнить со значением, рассчитанным *ab initio*.

# 02



## Обзор методов



# Генетический алгоритм gplearn

- + Есть возможность задавать произвольные базисные функции
- + Возможность контролировать сложность аппроксимирующей формулы
- ✗ Получение лучшего в сравнении с имеющимися решения, а не оптимального

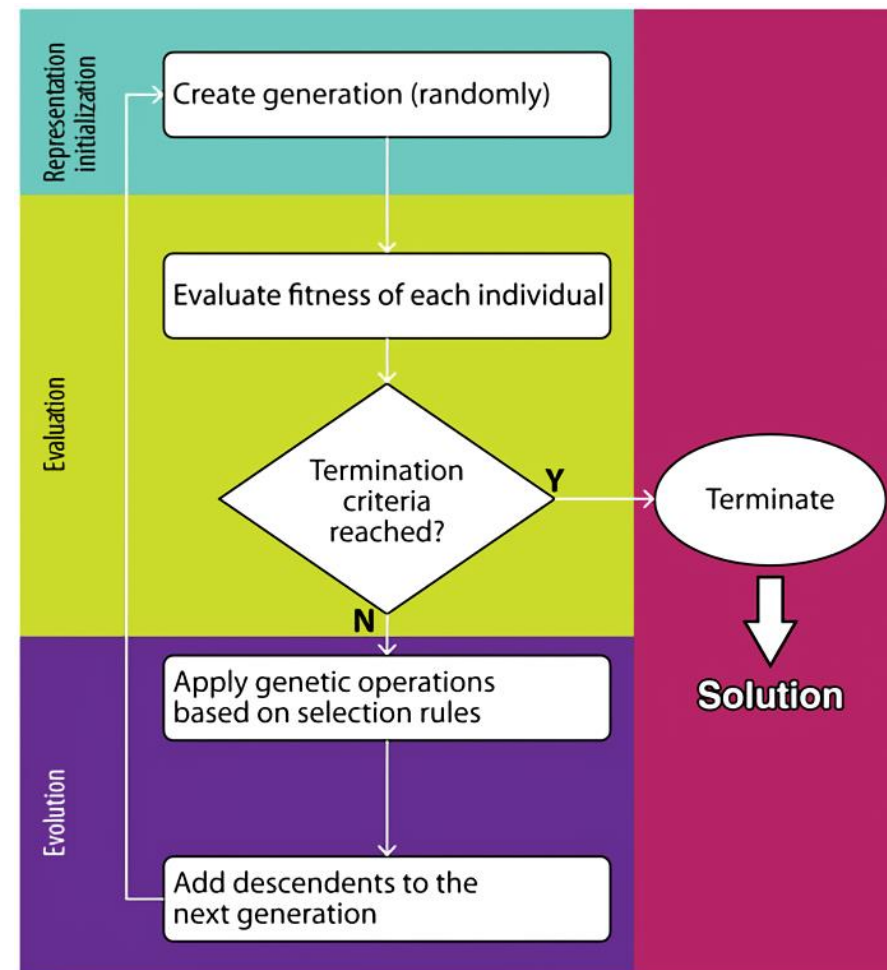
Использовали библиотеку gplearn



Genetic Programming in Python,  
with a scikit-learn inspired API:

**gp**learn

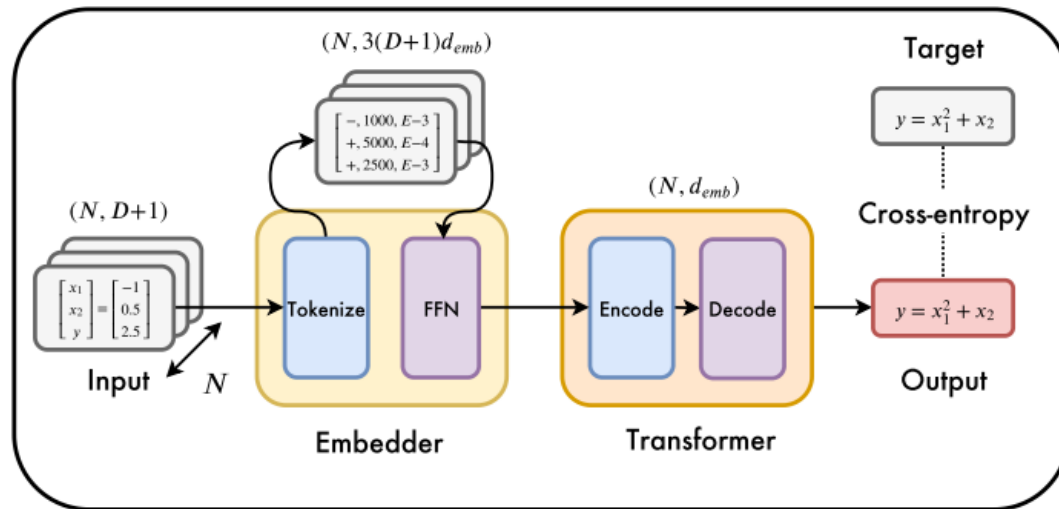
<https://gplearn.readthedocs.io/en/stable/index.html>



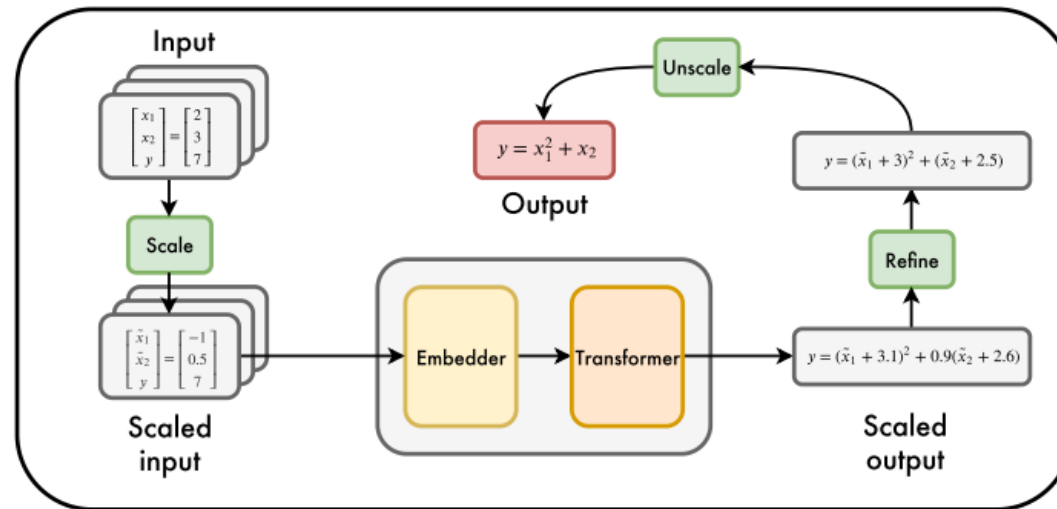
<https://doi.org/10.1557/mrc.2019.85>



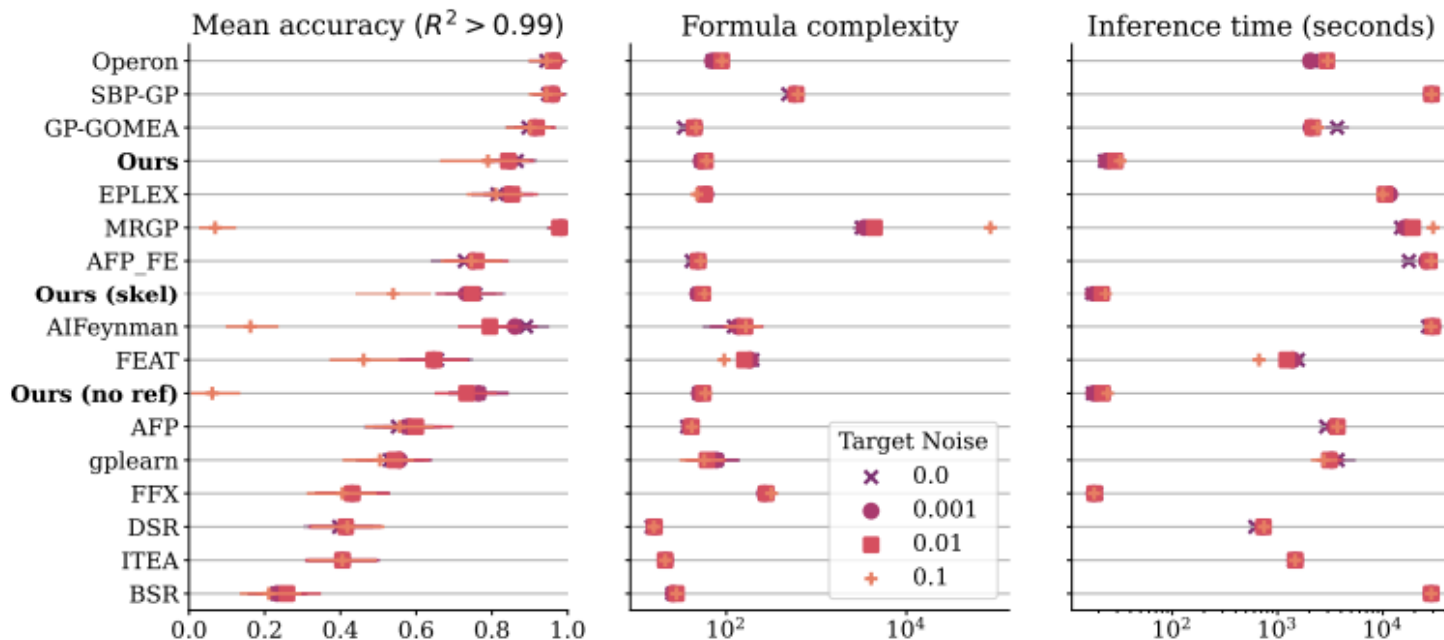
# End-to-end symbolic regression with transformers



Training



Inference



$b_{\max}$	Max binary ops	$5 + D$
$O_b$	Binary operators	add:1, sub:1, mul:1
$u_{\max}$	Max unary ops	5
$O_u$	Unary operators	inv:5, abs:1, sqr:3, sqrt:3, sin:1, cos:1, tan:0.2, atan:0.2, log:0.2, exp:1

[arXiv:2204.10532](https://arxiv.org/abs/2204.10532)

<https://github.com/facebookresearch/symbolicregression>

# 03



## Экспериментальная часть

## Описание эксперимента

Генерация модельных значений электронной плотности

- 1) от 0 до 1000 electrons per bohr<sup>3</sup>; 1500 и 1000 точек соответственно для обучения и тестирования модели
- 2) от 0 до 1e7 electrons per bohr<sup>3</sup> (верхняя граница определялась расчетом электронной плотности атома Hg) – 2000 и 3000 точек соответственно для обучения и тестирования модели

Использование сгенерированных значений электронной плотности для расчета значений обменно-корреляционных потенциалов с известными аналитическими выражениями – `lda_x`, `lda_c_chachiyo`, `lda_c_pw_mod`



Расчет полной энергии молекулы воды в основном состоянии с использованием полученных аналитических формул и сравнение с референсным значением, полученным *ab initio*

Аппроксимация нейросетевого функционала неизвестного аналитического вида\* моделями символьной регрессии и оценка полученной формулы

[\\*https://github.com/ml-electron-project/NNfunctional/tree/master](https://github.com/ml-electron-project/NNfunctional/tree/master)

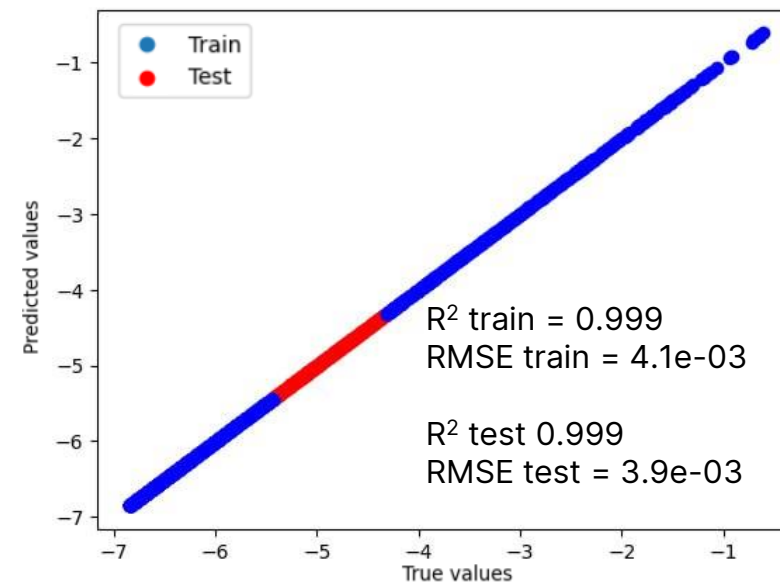
# Символьная регрессия известных потенциалов генетическим алгоритмом

Интервал: от 0 до 1e7 electrons  
per bohr<sup>3</sup>

Ida\_x функционал

$$\left. \begin{aligned} &-\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}} \\ &-0.7386 n^{\frac{1}{3}} \end{aligned} \right\} \text{референсная формула}$$

$$-0.738 n^{\frac{1}{3}} \quad \text{предсказанное выражение}$$

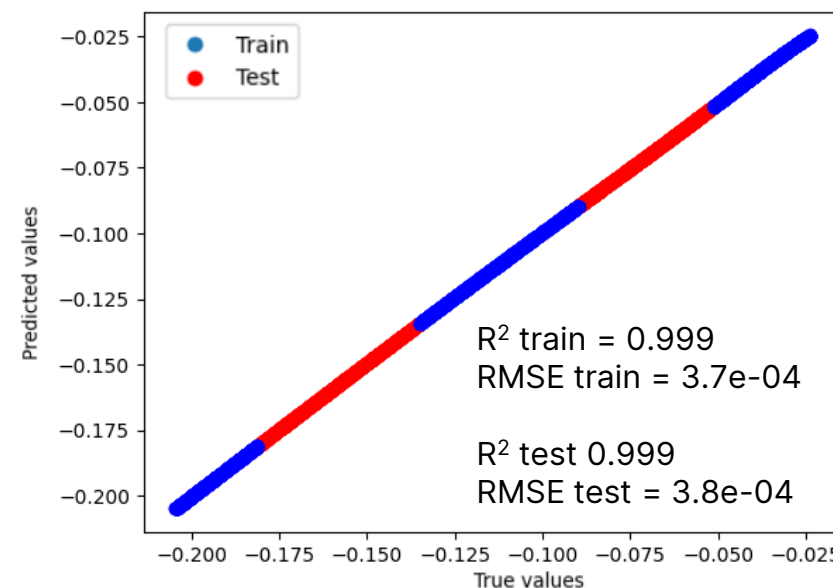


Интервал: от 0 до 1e7 electrons  
per bohr<sup>3</sup>

Ida\_c\_chachiyo функционал

$$\left. \begin{aligned} &A * \ln \left( 1 + b \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}} + b \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}} \right) \\ &-0.0156 * \ln(53.2 n^{\frac{2}{3}} + 33.0 n^{\frac{1}{3}} + 1) \end{aligned} \right\} \text{референсная формула}$$

$$-0.0219 * \ln \left( \left( n^{\frac{1}{3}} + \sqrt{(n + 0.167)} \right) - 0.0527 \right) \quad \text{предсказанное выражение}$$



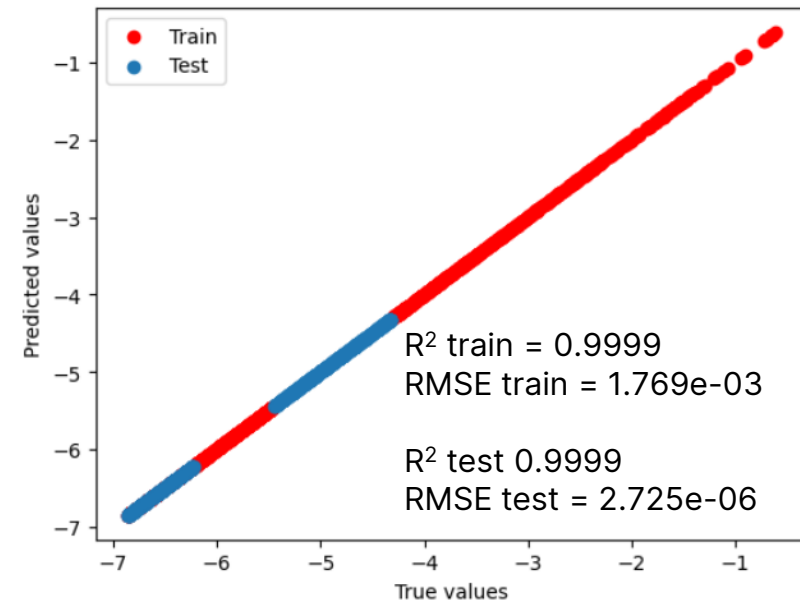
# Символьная регрессия известных потенциалов нейросетью-трансформером

Интервал: от 0 до 1e4 electrons  
per bohr<sup>3</sup>

Ida\_x функционал

$$\left. \begin{aligned} &-\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}} \\ &-0.7386 n^{\frac{1}{3}} \end{aligned} \right\} \text{референсная формула}$$

$$0.0027368415157811958 - 0.7386999562105924 n^{\frac{1}{3}} \quad \text{предсказанное выражение}$$



Интервал: от 0 до 1e4 electrons  
per bohr<sup>3</sup>

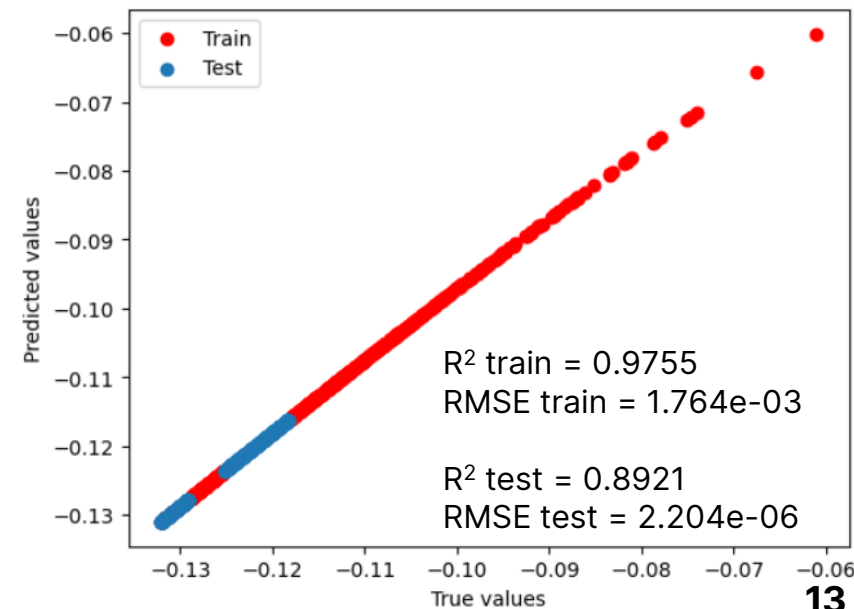
Ida\_c\_chachiyo функционал

$$\left. A * \ln \left( 1 + b \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}} + b \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}} \right) \right\} \text{референсная формула}$$

$$-0.0156 * \ln(53.2 n^{\frac{2}{3}} + 33.0 n^{\frac{1}{3}} + 1)$$

$$-0.0172 * \ln(16.1 n^{\frac{2}{3}} + 17.7 n^{\frac{1}{3}} + 4.78) - 0.00463$$

предсказанное  
выражение

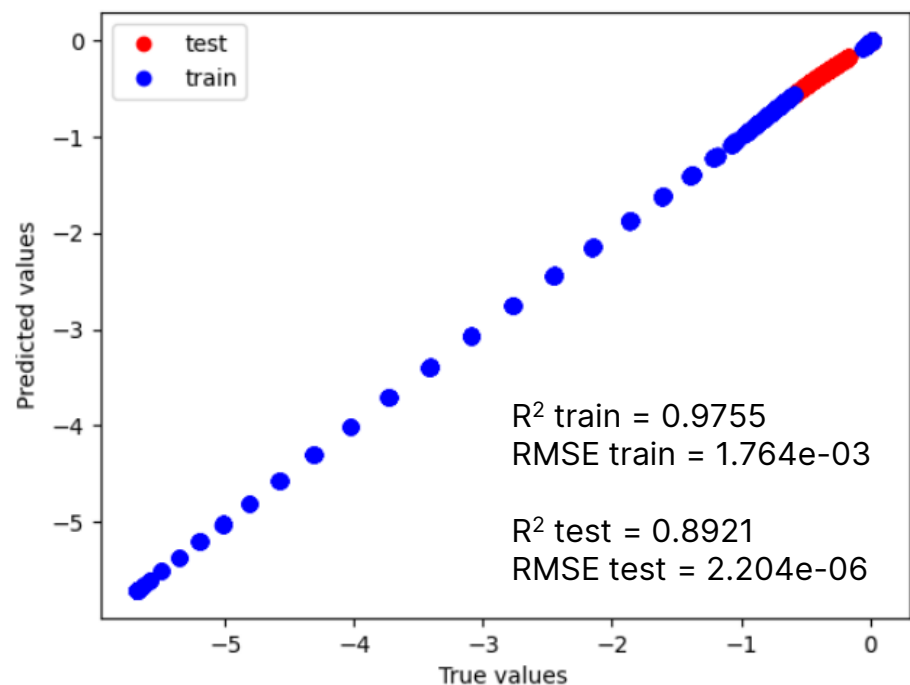


# Символьная регрессия нейросетевого потенциала

Данные – рассчитанные ab initio значения электронной плотности системы и значения обменно-корреляционного потенциала в приближении LDA

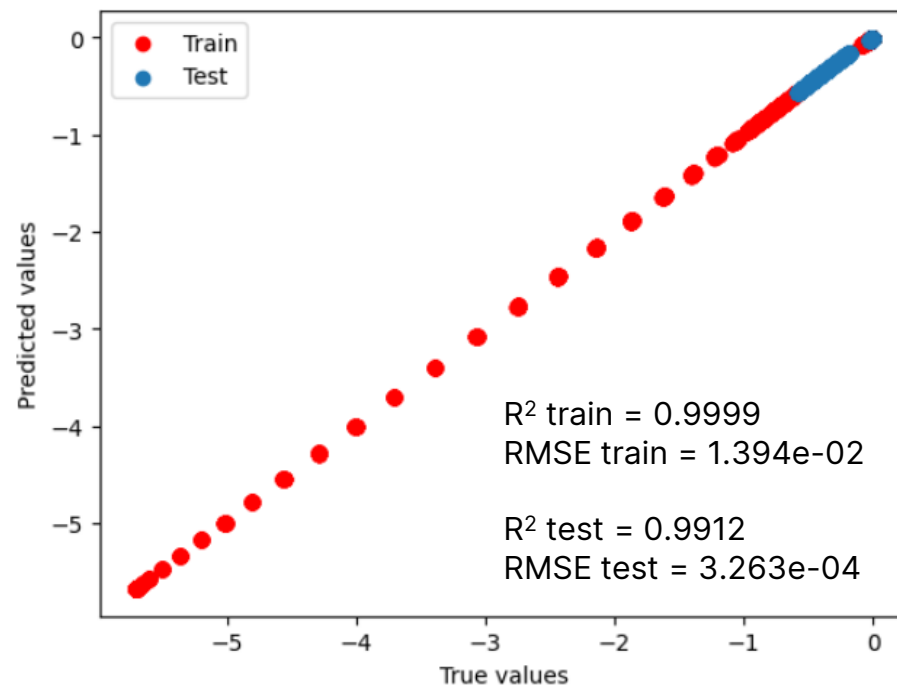
GA символьная регрессия

$$-0.9603n^{\frac{1}{3}} - 0.9603 * \left( \frac{1}{n + 0.6540} \right)^{1/6}$$



NN-трансформер символьная регрессия

$$(-18.95x - 0.2757)(0.0008950x + 0.03917)$$



## Сравнение рассчитанных значений основного состояния молекулы воды

Используемый функционал	Значение энергии, в единицах Хартри	Абсолютная разность с референсным значением
Ab initio референсное значение*	-75.80	0
Нейросетевой функционал**	-75.83	0,03
GA символьная регрессия Ida_x + Ida_c_chachiyo	-61.87	13,93
GA символьная регрессия нейросетевого потенциала	-74.15	1,65
NN-трансформер символьная регрессия Ida_x + Ida_c_chachiyo	-74.07	1,73
NN-трансформер символьная регрессия нейросетевого потенциала	-73.90	1,9

\*<https://pyscf.org/user/scf.html>

\*\*<https://github.com/ml-electron-project/NNfunctional/tree/master>

# 04



## Выводы





## Выводы

- ✓ С помощью генетического алгоритма и нейросетевого трансформера были получены формульные выражения известных обменно-корреляционных функционалов в LDA приближении –  $Ida_x$  и  $-da_c$  chachiyo. Полученные формулы показали высокое соответствие аналитическим зависимостям, а значения потенциала, посчитанные с помощью них, - соответствие потенциалам, посчитанным ab initio;
- ✓ Был аппроксимирован существующий нейросетевой обменно-корреляционный функционал с помощью моделей символьной регрессии. Посчитанные с помощью полученной формулы значения потенциалов показали соответствие значениям, полученным нейросетевым функционалом;
- ✓ Проведен расчет полной энергии основного состояния молекулы воды. Показано, что использование выражений, полученных с помощью метода символьной регрессии, позволяет рассчитывать энергию данной модельной системы с высокой точностью.

**GitHub проекта**

[https://github.com/wwapper/AIRI\\_SR\\_exc\\_potentials.git](https://github.com/wwapper/AIRI_SR_exc_potentials.git)



## Наша команда



Ким  
Павел,  
ИТМО

Эксперименты с NN-трансформером для символьной регрессии



Кулаев  
Кирилл,  
ЮФУ

Эксперименты с генетическим алгоритмом для символьной регрессии



Рябов  
Александр,  
Сколтех

Формулирование гипотез, ведение проекта



Медведев  
Михаил,  
ИОХ РАН

Формулирование гипотез, ведение проекта



@AIRI\_Research\_Institute

# Artificial Intelligence Research Institute

[airi.net](https://airi.net)



[airi\\_research\\_institute](https://t.me/airi_research_institute)



[AIRI Institute](https://vk.com/AIRI_Institute)



[AIRI Institute](https://www.youtube.com/AIRI_Institute)



[AIRI\\_inst](https://twitter.com/AIRI_inst)



[artificial-intelligence-research-institute](https://www.linkedin.com/company/artificial-intelligence-research-institute)