

Strojno učenje potencijala za CsPbBr_xI_(3-x)

Šopar, Šimun

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:172931>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Šimun Šopar

Strojno učenje potencijala za $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{(3-x)}$

Diplomski rad

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

Šimun Šopar

Diplomski rad

**Strojno učenje potencijala za
 $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{(3-x)}$**

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Ivor Lončarić

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: 13. srpnja 2023.

Zagreb, 2023.

Zahvaljujem svojim roditeljima što su me podržavali tijekom studija i što su imali beskonačno strpljenja u vremenima rokova.

Zahvaljujem Luki, Sari i Filipu koji mi svojim društvom pomažu da život ne shvaćam preozbiljno i koji su mi rado prepustili ulogu najdražeg djeteta.

Zahvaljujem svoj ostaloj rodbini za svaku radoznalost vezanu uz fiziku.

Zahvaljujem mentoru, dr. sc. Ivoru Lončariću, i svim njegovim doktorandima, što su mi pomogli u izradi ovoga rada i rado odgovarali na sva moja pitanja.

Zahvaljujem zboru Chorus Angelicus čija mi je glazba pomogla u stresnim trenucima.

Zahvaljujem zboru Via, svim zborašima kojih je previše za poimence nabrojiti, ali koji su mi svi srcu dragi.

Sažetak

U ovom radu proučavana je uporaba modela dubokog učenja za konstrukciju međuatomskog potencijala $\text{CsPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ kako bi se izbjegla uporaba numerički zahtjevnih kvantnomehaničkih izračuna. U tu svrhu korišten je model Allegro specijaliziran za rad s kristalima. Allegro je neuronska mreža zasnovana na mehanizmu slanja poruka koja čuva simetrije kristala. U sklopu rada detaljno je opisan rad Allegro modela. Ispitano je prijenosno učenje kao način učenja modela korištenjem manjeg broja kvantnomehanički izračunatih podataka za učenje. U tu svrhu generirani su novi podatci uporabom klasičnog Coulomb-Buckinghamovog potencijala i aktivacijsko-relaksacijske tehnike koji će se koristiti za treniranje početne mreže za prijenosno učenje. Zatim je uspoređen rad mreže naučene normalnim putem i učene s pomoću prijenosa za različite veličine uzoraka za treniranje.

Ključne riječi: perovskiti, strojno učenje, model Allegro, ekvivarijantnost, prijenosno učenje, Coulomb-Buckinghamov potencijal, aktivacijsko-relaksacijska tehnika

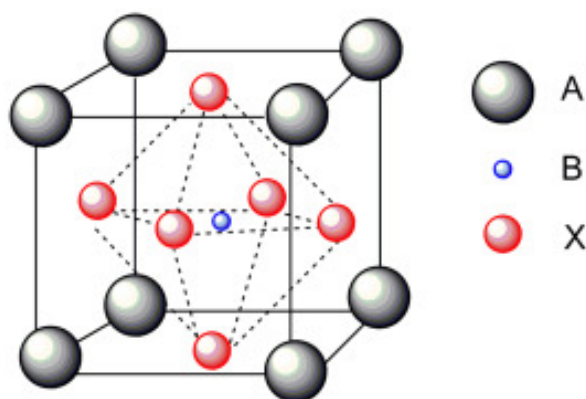
Sadržaj

1	Uvod	1
1.1	Perovskiti	1
1.2	O strojnom učenju	3
2	Klasičan potencijal	7
3	Aktivacijsko-relaksacijska tehnika	10
4	Allegro model	13
4.1	Mehanizam slanja poruka	14
4.2	Ekvivorijantnost	16
4.3	Struktura Allegro modela	17
4.4	Prijenosno učenje	24
5	Rezultati	26
5.1	Generiranje podataka	26
5.2	Učenje modela	29
5.3	Ispitivanje modela i diskusija rezultata	35
6	Zaključak	42
	Dodatci	43
A	Struktura korištenih mreža	43
	Literatura	45

1 Uvod

1.1 Perovskiti

Perovskitni materijali ili perovskiti skupina su materijala koji posjeduju perovskitnu strukturu. Nazvani su po mineralu CaTiO_3 koji je 1893. opisao Lav Perovski i koji se njemu u čast naziva perovskit. S vremenom je pojam počeo označavati cijelu skupinu kristala čija je struktura slična strukturi CaTiO_3 . Generalna kemijska formula perovskita je ABX_3 , gdje je A relativno veliki monovalentni kation, B je metalni bivalentni kation, a X anion koji se veže na oba kationa. Ioni tvore perovskitnu strukturu, posloženi su u ortorompsku ćeliju tako da je ion B u sredini ćelije, ioni A nalaze se u rubovima, a ioni X u središtima stranica, kao što je prikazano na Slici 1.1. Uz ovu strukturu, moguće su i strukture gdje u rešetci postoje praznine, odnosno nedostaju ioni. Svojstva perovskita dozvoljavaju strukture gdje nedostaju ioni A tipa, formule $\text{A}_{(1-x)}\text{BX}_3$, i strukture gdje nedostaju ioni tipa X, formule $\text{ABX}_{(3-x)}$. Strukture u kojima nedostaju ioni B tipa rjeđe su jer nisu energetski povoljne.



Slika 1.1: Općenita perovskitna jedinična ćelija. Slika preuzeta iz [11].

Mnogi perovskiti su poluvodiči koji se u praktične svrhe koriste kao aktivni materijal u solarnim ćelijama. Posebno zanimljiva skupina perovskita jesu olovni halidi zbog širine energetskog procjepa pogodne za korištenje kod solarnih ćelija. Kod njih ulogu iona B preuzima ion olova, a iona X halidni ion. Ion A može biti metalni ion, tada govorimo o metalnim olovnim halidima, a može biti i organski ion pa govorimo o hibridnim organsko-anorganskim olovnim halidima. Prvu solarnu ćeliju baziranu na perovskitima izradio je Miyasaki 2009. godine koristeći hibridne organsko-anorganske perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ i $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Otada je učinkovitost

perovskitnih solarnih ćelija, napravljenih od hibridnih organsko-anorganskih olovnih halida, porasla na preko 20% i kvaliteta ćelija nastavlja rasti. Na Slici 1.2 prikazan je porast učinkovitosti ćelija između 2009. i 2016. godine. Glavna prednost perovskitnih solarnih ćelija jest da je proizvodnja jeftinija od komercijalnih silicijskih ćelija. Iako još uvijek nisu učinkovitije od silicijskih ćelija, porastom kvalitete u zadnjih deset godina perovskitne ćelije pokazuju se kao obećavajuća jeftinija alternativa. Razvojem ćelija zadnjih deset godina porastao je interes kako tehničke industrije, tako i znanosti za perovskite. Proučavanje perovskita, opisivanje već postojećih materijala, kao i otkrivanje novih, danas predstavlja plodno područje istraživanja.



Slika 1.2: Porast učinkovitosti perovskitnih ćelija od 2009. do 2016. godine
Slika preuzeta iz [8].

U sklopu rada istraživana je anorganski halidni perovskit $\text{CsPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$, gdje je $x \in [0, 1]$. To je metalni olovni halid i koristi se pri izradi solarnih ćelija. Struktura ovog perovskita zanimljiva je jer, uz cezij koji preuzima ulogu iona A i olovo koje preuzima ulogu iona B, ulogu iona X preuzimaju dva iona, bromov i jodov. Njihov omjer u jediničnoj ćeliji određen je brojem x . Svojstva kristala mijenjaju se za različite vrijednosti x , a ovise i o pozicijama iona broma i joda unutar ćelije. U sklopu rada proučavana je ovisnost energije $\text{CsPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ o položaju iona, odnosno ploha potencijalne energije, i odgovarajuće sile na ione. Poznavanje potencijalne plohe i sila ključno je za proučavanje kristalnih svojstava. Brojne su metode izračuna energije iz kristalne strukture, izračuni bazirani na teoriji funkcionala gustoće, ili DFT (od engl. Density Functional Theory), daju najbolji omjer preciznosti i računalne

kompleksnosti. Postoje i druge metode koje su računalno manje zahtjevne, ali zato daju rezultate manje preciznosti. U radu su korišteni podatci iz DFT izračuna kako bi se naučio međuatomski potencijal dubokim učenjem. Korištenjem strojno naučenog potencijala u daljnjim izračunima uklanja se potreba za provođenjem DFT izračuna za svaku strukturu. Korištena je Allegro neuronska mreža koja je posebno dizajnirana za rad s molekulama i kristalima poštujući njihova simetrijska svojstva. Ulaz neuronske mreže je jedinična ćelija za koju ćemo pretpostaviti da se periodično ponavlja u prostoru, zajedno s vrstama iona i njihovim pozicijama u ćeliji. Izlaz mreže je energija po ćeliji i sile na ione u ćeliji. Prednost korištenja neuronske mreže jest da je izračun energija računalno jeftiniji od DFT izračuna, dok su rezultati gotovo iste točnosti. Nedostatak je da je mreža naučena i specijalizirana za korištenje na kristalima $\text{CsPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$. Za učenje mreže koja pokriva širi skup kristalnih struktura potrebno je pripremiti podatke za učenje koji bi pokrili sve relevantne strukture [6]. U ovom radu određen stupanj generalizacije postignut je treniranjem mreže nad strukturama s vrijednostima $x \in \{0, 1/3, 2/3, 1\}$. Općenitu mrežu koja bi radila na svim mogućim kristalnim strukturama bilo bi nemoguće naučiti zbog nedostatka podataka za učenje koji bi opisali sve moguće strukture. U radu je naučena i ispitana Allegro mreža za određivanje energija i sila kristala nad strukturama čije energije su znane iz DFT izračuna. Također su stvorene nove strukture čije su energije i sile dobivene manje preciznim izračunom s pomoću klasičnog potencijala te je ispitano mogu li se ti podatci koristiti za prijenosno učenje. Uspoređen je rad prijenosno učene mreže i mreže učene bez prijenosa.

1.2 O strojnom učenju

Strojno učenje naziv je za granu matematike i računalne znanosti koja se bavi prilagodbom matematičkog modela na zadani skup podataka te zaključivanjem o dosad neviđenim podacima, bilo interpolacijom, bilo ekstrapolacijom. Primjene strojnog učenja su brojne, no mogu se svrstati u dvije osnovne kategorije: klasifikacija podataka i regresijska analiza podataka. Svakom ulaznom podatku pridijeljena je neka izlazna vrijednost koja se naziva ciljna vrijednost. Kod klasifikacije ciljne vrijednosti ulaznih podataka dolaze iz konačnog, diskretnog skupa oznaka, dok je kod regresije ciljna vrijednost iz kontinuiranog skupa.

Strojno učenje obuhvaća mnogo algoritama i modela koji se mogu koristiti za rješavanje raznih problema. Modeli se prema složenosti mogu dijeliti na plitke i duboke. Velika potklasa dubokih modela jesu neuronske mreže, koje propagiraju ulazne podatke koristeći linearne transformacije i nelinearne aktivacije. Svaka mreža opisana je svojim parametrima i hiperparametrima.

Parametri mreže, ponekad zvani i težine, jesu varijable mreže odgovorne za propagaciju ulaznog podatka kroz mrežu i produciranje izlaza mreže. Ulazni podatci, predstavljeni u matematički pogodnom obliku, prolaze kroz mrežu gdje se množe i zbrajaju s težinama te na njih djeluju razne nelinearne funkcije. Algoritamski ćemo optimirati mrežu iterativno mijenjajući parametre kako bi stvorili mrežu koja daje čim točnije izlaze. Hiperparametri jesu svojstva mreže koja bira korisnik prije početka optimiranja i koja ostaju fiksna tijekom rada s mrežom. To može biti struktura mreže, način optimiranja, broj epoha učenja, i brojni drugi. Dobar rad mreže često ovisi o pogodnom izboru hiperparametara. Metode traženja optimalnih hiperparametara većinom nisu egzaktne, već se temelje na isprobavanju različitih mreža s drugačijim, heuristički odabranim hiperparametrima te zadržavanjem samo onih čije ponašanje je zadovoljavajuće.

Rad s neuronskim mrežama može se podijeliti u tri faze. Prva je priprema podataka. Prilikom korištenja neuronske mreže želimo riješiti neki konkretan problem. Kako bi mreža to uspjela napraviti, potrebni su joj podatci koji reprezentiraju taj problem. Pripremaju se dva skupa podataka, skup za učenje i skup za testiranje, koji su međusobno disjunktne kako bi se izbjegla prenaučenosť. Mreža će se trenirati na skupu za učenje i iz njega izvlačiti informacije o svojstvima podataka i problema. Mreža neće biti u stanju naučiti svojstva koja nije vidjela u podacima pa je poželjno da podataka iz skupa za učenje bude čim više i da budu čim raznovrsniji. Kvaliteta podataka također utječe na kvalitetu mreže. Mreža učena na podacima bolje kvalitete, s manje šuma, davat će točnije predikcije. Uz to, podatci moraju biti pretvoreni u matematički pogodan oblik s kojim model može računati. Priprema podataka vrlo je bitan korak u radu s modelima strojnog učenja. Kvaliteta skupa za učenje može odlučiti o tome hoće li model raditi ili neće.

Drugi korak rada s mrežama je optimiranje parametara mreže i naziva se učenje ili treniranje mreže. U ovom koraku kroz mrežu iterativno puštamo ulazne podatke iz skupa za učenje. Uspoređujemo izlaze mreže sa stvarnim ciljnim vrijednostima

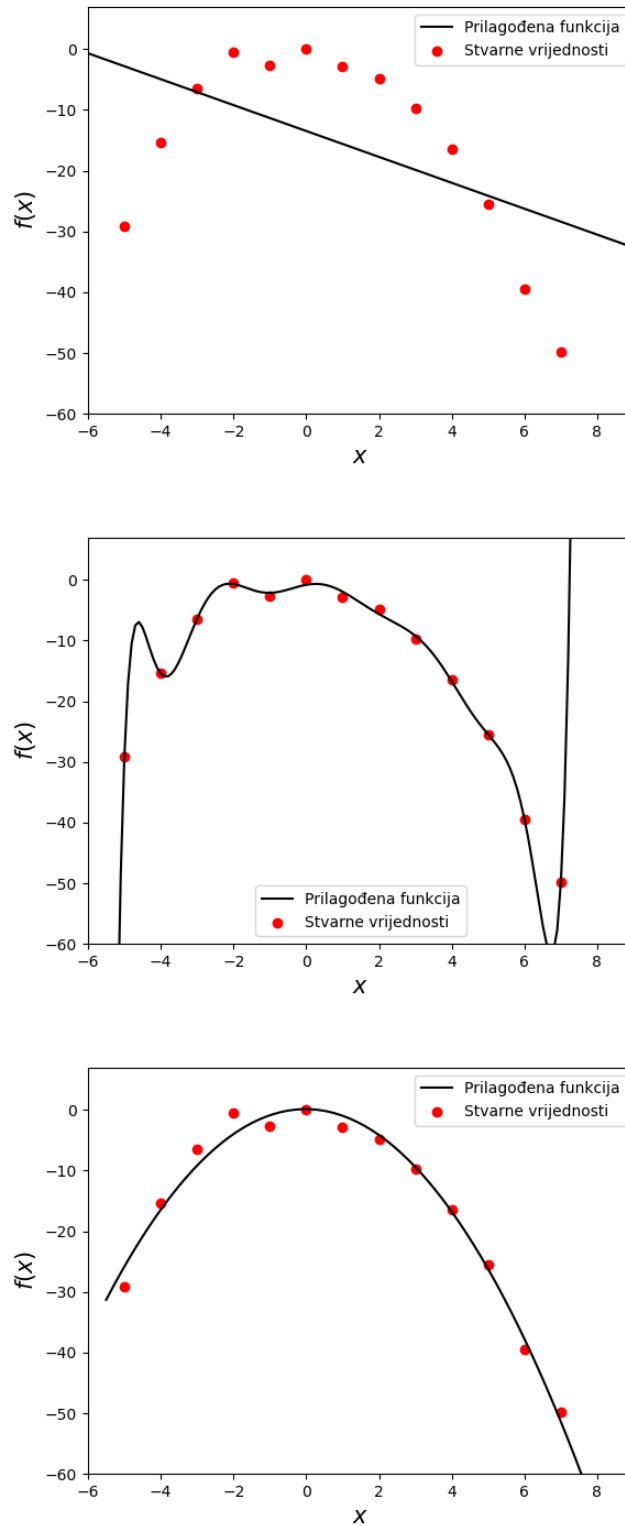
podataka te prilagođavamo parametre mreže. Parametri mreže prilagođavaju se funkcijom gubitka. Funkcija gubitka preslikava podatke za učenje i sve parametre u realan broj koji je tim veći čim mreža daje netočnije rezultate, kažemo da funkcija gubitka kažnjava loše parametre. Optimizacija parametara sastoji se od pronalaženja parametara koji će minimizirati funkciju gubitka. Ako je funkcija gubitka konveksna funkcija, postoji samo jedan, globalan minimum i svako optimiranje završava u tom globalnom minimumu. U dubokom učenju funkcija gubitka općenito nije konveksna, već sadrži lokalne minimume pa je moguće da će optimizacija završiti u jednom od lokalnih minimuma. Takvo stanje mreže ne odgovara najboljem stanju mreže i model će davati krive rezultate. Ovo nepoželjno svojstvo velik je problem dubokog učenja i razvijene su brojne metode koje pomažu otkloniti, ili barem minimizirati, takvo ponašanje mreže. Često se od skupa za učenje izdvoji poseban skup za validaciju koji model neće koristiti kod prilagođavanja parametara. Taj skup koristit će se prilikom učenja za traženje pogodnih hiperparametara modela, ispitivanje performansi modela u svakom koraku te sprječavanja prenaučivosti.

Završna faza je testiranje mreže u kojoj ispitujemo rad mreže na podacima za testiranje koje mreža nije vidjela prilikom učenja i gledamo točnost izlaza. Ako je točnost mreže zadovoljavajuća, mrežu zadržavamo i možemo ju koristiti u praktične svrhe. Ako nije, potrebno je otkriti u kojem elementu mreže je problem te je li uopće moguće korištenim modelom riješiti problem. Ako je problem u modelu, pokušat ćemo drugim modelom, ako samo u jednom dijelu modela, ponovo ćemo pokrenuti učenje s drugačijim izborom hiperparametara i strukture modela. Postupak ćemo ponavljati dok ne dobijemo zadovoljavajuću mrežu.

Dva česta problema na koja je potrebno paziti prilikom učenja mreže jesu podnaučivost i prenaučivost. Podnaučivost podrazumijeva učenje mreže čiji dizajn i struktura nisu pogodni za opis problema. Takva mreža nikada neće biti u stanju davati izlaze zadovoljavajuće točnosti. S druge strane, prenaučivost jest fenomen kada se parametri mreže prilikom učenja previše prilagode skupu za učenje. Točnost prenaučene mreže na skupu za učenje bit će vrlo velika, dok će na bilo kojim drugim podacima izvan tog skupa točnost biti malena. Mreža nije naučila pravilnosti u podacima, nego je napamet naučila podatke za učenje i nije u stanju generalizirati. Na Slici 1.3 je prikazan primjer podnaučivosti i prenaučivosti.

Vrsta i struktura mreže koja se koristi ovisi o konkretnom problemu. Za rad s

molekularnim i kristalnim strukturama koriste se neuronske mreže na grafovima s mehanizmom slanja poruka.



Slika 1.3: Primjer podnaučenosti (najgornja slika), prenaučivosti (srednja slika) i dobro naučenog modela (najdonja slika).

2 Klasičan potencijal

Postoje brojne metode izračuna energije kristala. Često su korišteni izračuni bazirani na teoriji funkcionala gustoće. Njihova prednost je da su rezultati precizni, a nedostatak da su izračuni računalno skupi. Uz DFT izračune postoje i mnoge alternativne metode koje su računalno manje zahtjevne, ali zato daju rezultate manje točnosti. Jedan od tih alternativnih pristupa je korištenje klasičnog potencijala. Ideja je promatrati ione klasično, kao točkaste objekte koji međudjeluju nekim dvočestičnim potencijalom čiji analitički izraz znamo. Pritom ćemo promatrati jediničnu ćeliju kristala uz pretpostavku periodičnih rubnih uvjeta, odnosno da se ćelija ponavlja u prostoru. Energija kristala računa se zatim klasično, kao suma svih dvočestičnih interakcija, te se iz nje mogu dobiti i sile na ione u kristalu. Kvaliteta ove aproksimacije uvelike ovisi o izboru potencijala.

Korišten je Coulomb-Buckinghamov potencijal prikazan na Slici 2.1. To je potencijal koji dobro opisuje ionsku vezu i ionske kristale, dok ne bi dobro opisivao kovalentnu i metalnu vezu. U njemu Coulombov član opisuje interakciju točkastih naboja, a Buckinghamov opisuje privlačan doprinos van der Waalove interakcije, kao i odbojan doprinos Paulijevog principa isključenja. Analitički izraz dvočestičnog potencijala između čestica i i j je:

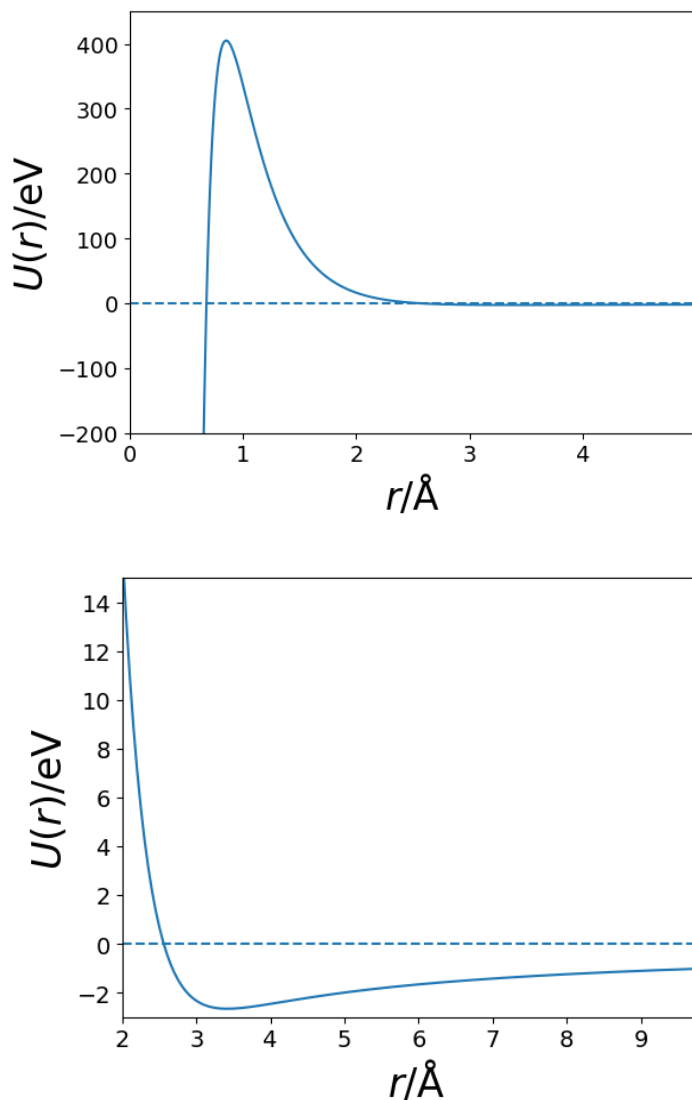
$$U_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

Pritom je r_{ij} udaljenost između dva atoma, a A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} i q_i parametri potencijala koji ovise o vrstama atoma koji međudjeluju.

Coulombov je doprinos $U_{ij}^{(C)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$ i ovisi o nabojima q_i , q_j . Ovi naboji ne odgovaraju stvarnim nabojima iona koji međudjeluju, već je u njih ugrađeno zasjenjenje od elektrona u kristalu. Zasjenjeni naboji nisu od prije poznati, potrebno ih je odrediti, što se postiže regresijskom analizom gdje zasjenjene naboje smatramo nepoznatim parametrima funkcije.

Buckinghamov član $U_{ij}^{(B)} = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$ modifikacija je 6-12 Lennard-Jonesovog potencijala. Privlačna van der Waalova interakcija modelirana je privlačnim članom $-\frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$, dok je Paulijev princip isključenja modeliran eksponencijalnim odbojnim članom $A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right)$. Parametri potencijala A_{ij} , ρ_{ij} i C_{ij} ovise o vrsti iona koji međudjeluju te ih je potrebno odrediti. Kao i kod zasjenjenih

naboja q_i , ovi parametri određuju se regresijom.



Slika 2.1: Coulomb-Buckinghamov potencijal između cezija i broma za parametre $q_1 = 1.0520e$, $q_2 = -0.6573e$, $A_{12} = 9345$ eV, $\rho_{ij} = 0.3331$ Å, $C_{ij} = 117.5$ eVÅ⁶. Gornja slika prikazuje potencijal na rasponu udaljenosti od 0 do 5 Å, dok donja prikazuje potencijal na rasponu udaljenosti od 2 do 10 Å.

S pomoću klasičnog potencijala određuju se iz znanih pozicija iona energija i sile kristala. Kako se sustav periodički ponavlja u prostoru, dovoljno je promatrati energiju po jediničnoj ćeliji. Također je dovoljno odrediti sile samo na ione jedinične ćelije. Energija se računa zbrajanjem svih dvočestičnih interakcija.

Potencijal je dugodosežan i opada s udaljenošću. Računalno nije moguće računati doprinose svih interakcija. Izračun energije vrši se Ewaldovom sumacijom i rastavom dvočestične energije na dugodosežni i kratkodosežni doprinos. Dugodosežni doprinos računa se u recipročnom prostoru, dok se za izračun kratkodosežnog

doprinosa uvodi granični radijus r_{\max} . Taj radijus definira kuglu oko nekog promatranog iona i . Kao relevantne kratkodosežne interakcije za ion i smatrat ćemo samo interakcije s ionima j koji se nalaze unutar kugle radijusa r_{\max} , kažemo da se ioni j nalaze u susjedstvu iona i . Za ione koji su izvan kugle pretpostavit ćemo da su dovoljno daleko da kratkodosežno međudjelovanje možemo zanemariti. Sumiranjem svih nezanemarivih kratkodosežnih interakcija u ćeliji dobiva se ukupni doprinos kratkodosežnog potencijala energiji ćelije.

Iz dvočestičnog potencijala dobiva se izraz za dvočestičnu silu,

$$\vec{F}_{ij}(\vec{r}_{ij}) = -\frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}} \hat{r}_{ij} = \frac{A_{ij}}{\rho_{ij}} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) \hat{r}_{ij} - 6 \frac{C_{ij}}{r_{ij}^7} \hat{r}_{ij} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}^2} \hat{r}_{ij} \quad (2.2)$$

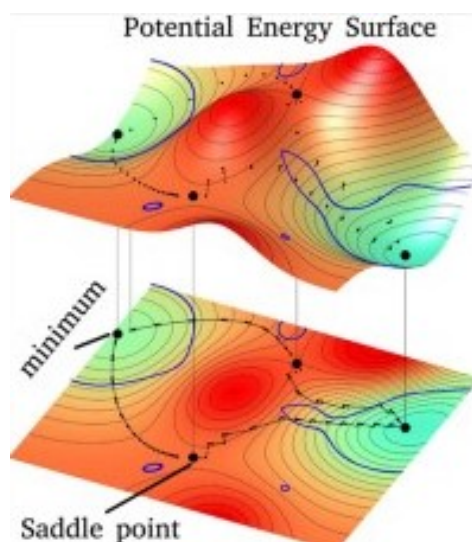
Ukupna sila na ion i dobiva se ponovo Ewaldovom sumacijom, rastavljajući silu na kratkodosežni i dugodosežni doprinos. Mogući problem u izračunu energije i sila je opadanja potencijala u $-\infty$ za male međuionske udaljenosti. Ova divergencija je nefizikalna jer govori da potencijal postaje privlačan za vrlo bliske čestice. U stvarnosti se ioni nikada neće naći na tako maloj udaljenosti, no to svojstvo nije ugrađeno u potencijal i moglo bi predstavljati problem u izračunima.

Klasičan potencijal korišten je za generiranje podataka za prijenosno učenje. On omogućava jeftin izračun energija i sila. Pritom rezultati nisu precizni kao kod DFT izračuna, što je posljedica klasičnog pristupa kvantnom problemu. S pomoću ARTn algoritma baziranog na klasičnom potencijalu moguće je stvoriti nove strukture s odgovarajućim klasičnim energijama i silama koje će sačinjavati skup za prijenosno učenje.

3 Aktivacijsko-relaksacijska tehnika

Aktivacijsko-relaksacijska tehnika, kratica ARTn, jest numerička metoda za pretraživanje plohe potencijalne energije kristala i traženje minimuma i sedlenih točaka. Sastoji se od iterativnog pretraživanja prostora stanja za sedlenom točkom u potencijalnoj energiji koja vodi do novog energijskog minimuma. Za provođenje ARTn izračuna potrebno je odabrati međuionski potencijal koji će generirati plohu potencijalne energije. Cilj korištenja ARTn izračuna je generiranje klasičnih podataka za prijenosno učenje, zato je korišten klasičan Coulomb-Buckinghamov potencijal. Uz to, pri provođenju izračuna iznos potencijala će se izvodnjavati za brojne strukture pa korištenjem klasičnog potencijala smanjujemo računalnu složenost i povećavamo brzinu izvođenja izračuna.

Ako funkcija energije posjeduje lokalne minimume, svaki minimum odgovara jednom ravnotežnom stanju materijala. Između dvaju susjednih lokalnih minimuma postoji putanja koja prolazi sedlenom točkom, prikazano shematski na Slici 3.1. Traženjem sedlenih točaka iz nekog početnog lokalnog minimuma energije vodi na pronalaženje novih lokalnih minimuma.



Slika 3.1: Pojednostavljeni prikaz ARTn traženja novog minimuma dvodimenzionalnog potencijala. Slika preuzeta iz [4].

Promatramo energiju jedinične ćelije. Ona ovisi o položajima svih iona u ćeliji. Stoga je prostor stanja $3N$ -dimenzionalan prostor, gdje je N broj iona u ćeliji. Dimenzije prostora stanja jesu koordinate pojedinih iona. Tako jednoj strukturi odgovara jedna konfiguracija u prostoru stanja. Pretraživat ćemo prostor stanja

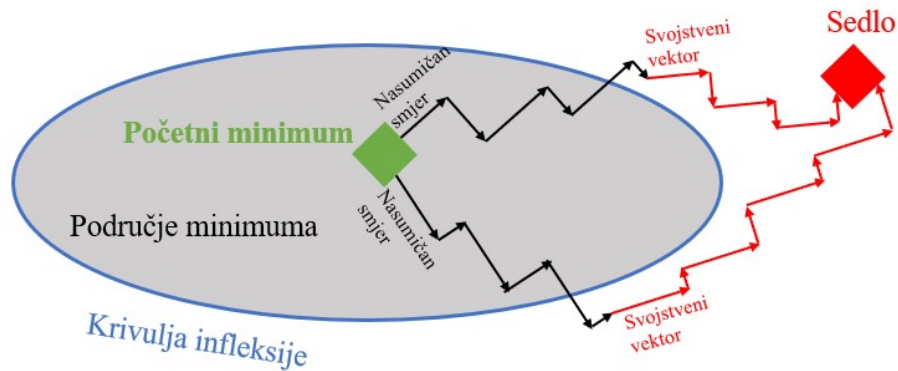
tražeći sedlenu točku potencijalne energije. Pretraga počinje iz jednog lokalnog minimuma plohe potencijalne energije. Ako se struktura ne nalazi u minimumu, potrebno je prvo strukturu minimizirati. Minimizacija se provodi numerički, koristeći sile dobivene iz korištenog potencijala.

Pretraga se sastoji od tri dijela i shematski je prikazana Slikom 3.2. Prvi dio je napuštanje područja minimuma. Nasumično se odabere smjer kretanja u prostoru stanja te se konfiguracija pomakne u tom smjeru za neki mali iznos. Zatim konfiguraciju s pomoću potencijala relaksiramo u smjeru okomitom na smjer pomaka. Nakon relaksacije izračunamo Hesseovu matricu. Ako se i dalje nalazimo u području minimuma, sve svojstvene vrijednosti Hesseove matrice bit će pozitivne. Ako smo prešli točku infleksije, postojat će barem jedna negativna svojstvena vrijednost. Računanje cijele Hesseove matrice bilo bi računalno preskupa, a i nepotrebno. Primjenom Lanczosovog algoritma izračuna se samo najmanja svojstvena vrijednost Hesseove matrice, λ_0 . Kada λ_0 padne ispod unaprijed određenog negativnog praga, možemo tvrditi da smo prešli točku infleksije i izašli iz područja minimuma. Ako se i dalje nalazimo u području minimuma, konfiguraciju ponovo pomaknemo u početnom smjeru kretanja i postupak se ponavlja dok ne prijeđemo točku infleksije.

Drugi dio pretrage sastoji se od traženja sedlene točke. Konfiguraciju sada ne pomičemo u početnom smjeru kretanja, već u smjeru svojstvenog vektora \hat{e}_0 koji odgovara svojstvenoj vrijednosti λ_0 u točki infleksije. Ponovo nakon svakog pomaka konfiguraciju relaksiramo u smjeru okomitom na smjer pomaka. Pritom kod svake relaksacije računamo i sile. Sedlena točka je ekstrem u energiji, što znači da u njoj sila iščezava. Kada relaksiramo strukturu, provjeri se iznos sila. Ako je iznos pao ispod unaprijed određenog malenog praga, možemo tvrditi da smo pronašli sedlenu točku.

Treći i završni dio pretrage je relaksacija prema novom minimumu. Konfiguraciju ćemo iz sedla pomicati u dva smjera, $+\hat{e}_0$ i $-\hat{e}_0$, čime generiramo dvije konfiguracije. Smjerovi odgovaraju pomicanju od početnog minimuma i prema početnom minimumu. Tako osiguravamo da je putanja između početnog i novog minimuma povezana. Konfiguracije pomičemo i relaksiramo, približavajući se odgovarajućim minimumima. Konfiguracija koja je putovala u $-\hat{e}_0$ smjeru trebala bi ponovo završiti u početnom minimumu, dok za drugu konfiguraciju očekujemo da

će završiti u novom minimumu. Konačan rezultat je novi lokalni minimum u energiji s odgovarajućim sedlom i putanjom prijelaza. Naravno, neće svaka pretraga biti uspješna, već pretraga može završiti u početnom minimumu. Uspjeh pretrage ovisi o početnom nasumičnom smjeru pomaka, kao i o postojanju lokalnih minimuma u energetskej plohi.



Slika 3.2: Shematski prikaz potrage za sedlenom točkom. Slika je načinjena po uzoru na sliku iz rada [4].

Iako se ARTn algoritam općenito koristi za ispitivanje svojstava materijala kao što su fazni prijelazi i difuzija defekata, moguće ga je koristiti i za stvaranje novih klasičnih podataka. Svaki pomak i relaksacija koja zatim uslijedi generirat će novu strukturu s odgovarajućom energijom i silama. Svaka se nova struktura sprema te se iz početnog skupa struktura stvara puno veći skup struktura s klasičnim energijama i silama. Ovaj skup se zatim koristi pri prijenosnom učenju.

4 Allegro model

Početni korak mnogih izračuna nad kristalima jest poznavanje plohe potencijalne energije. Izračuni temeljeni na kvantnim principima i aproksimativnom rješavanju Schrödingerove jednadžbe pokazuju zadovoljavajuću preciznost, no mogu biti pretjerano računalno skupi za određene probleme. Javlja se potreba za računalno jeftinijim izračunima koji bi računali plohu potencijalne energije. U tu svrhu koriste se razni klasični potencijali koji imaju analitički oblik i zadani su preko parametara. Problem jest što je za pojedini problem parametre potrebno odrediti regresijskom analizom. S porastom računalne snage računala, DFT izračuni postaju praktični pa se DFT podatci mogu koristiti za prilagodbu parametara. Također se s napretkom strojnog učenja u svrhu prilagodbe sve više koriste modeli strojnog učenja. S vremenom primjena strojnih modela proširila se s modeliranja parametara na modeliranje cijelog potencijala. Takav pristup naziva se strojno naučen međuatomski potencijal, ili MLIP (od engl. Machine Learning Interatomic Potential). Pristup s pomoću strojnih potencijala pokazuje se preciznijim od klasičnih potencijala, a računalno manje zahtjevnim od DFT izračuna. Postoji mnogo različitih klasa modela za učenje međuatomskog potencijala. Jedna takva klasa su neuronske mreže na grafovima s mehanizmom slanja poruka. Svaki ion bit će prikazan kao čvor grafa koji je povezan s drugim čvorovima i putem bridova komunicira s njima. Stanja čvora zapisana su s pomoću skrivenih varijabli. Prve mreže s mehanizmom slanja poruka bile su invarijantne na simetrijske transformacije kristala. Model NequIP javlja se kao poboljšanje ovog pristupa korištenjem ekvivarijantnih skrivenih varijabli [2]. Time se omogućuje iščitavanje više informacija iz okoline atoma, što utječe na poboljšanje preciznosti modela. Kao dodatno poboljšanje NequIP modela osmišljen je Allegro [1], ekvivarijantni model koji se nadovezuje na NequIP, no omogućuje paralelizaciju izračuna, čime se zadržava visoka preciznost ekvivarijantnog pristupa, a povećava se računalna mogućnost modela.

4.1 Mehanizam slanja poruka

Allegro je neuronska mreža koja kao ulaz uzima kristalnu strukturu, a vraća energiju po ćeliji i sile na svaki ion u ćeliji. Mreža će računati energiju, dok će sile dobiti kao gradijent te energije autodiferencijacijom. Allegro je neuronska mreža na grafovima s mehanizmom slanja poruka (Message Passing Neural Network). Strukturu kristala prikazat ćemo preko grafova: svaki ion predstavlja jedan čvor grafa, a čvorovi koji odgovaraju ionima koji međudjeluju povezani su bridom. Povezani čvorovi mogu slanjem poruka preko bridova komunicirati. Svaki čvor i ima neko skriveno stanje, \mathbf{h}_i^t , dok svaki brid između čvorova i i j ima skriveno stanje \mathbf{e}_{ij} . Standardno se t naziva vremenskom varijablom. Skrivena stanja, koja se još nazivaju i skrivene varijable, ažurirat ćemo od početnog vremenskog koraka $t = 0$ do posljednjeg koraka $t = T$. Ukupan broj vremenskih koraka T hiperparametar je koji se odabire prije početka učenja. U osnovnom opisu modela skriveno stanje brida ne ovisi o vremenskoj varijabli, već ostaje stalno tijekom svih vremenskih koraka. Model se analogno može poopćiti za situaciju gdje se i stanja brida mijenjaju kroz vremenske korake. Ažuriranje skrivenih stanja vrši se unutar mehanizma slanja poruka uvođenjem pomoćnih varijabli poruka. Varijabla poruke za čvor i u vremenskom koraku $t + 1$ definirana je kao

$$\mathbf{m}_i^{t+1} = \sum_{j \in \mathcal{N}(i)} M_t(\mathbf{h}_i^t, \mathbf{h}_j^t, \mathbf{e}_{ij}). \quad (4.1)$$

Poruka čvora i ovisi o trenutnom skrivenom stanju samog čvora, kao i o skrivenim stanjima svih čvorova s kojima je povezan, te skrivenim stanjima odgovarajućih bridova preko funkcije M_t . Ona se naziva funkcijom poruke i možemo ju proizvoljno izabrati prije učenja mreže. Skup svih čvorova s kojima je čvor i povezan naziva se susjedstvo čvora i i označava se s $\mathcal{N}(i)$. Sumiranjem po doprinosima svih susjednih čvorova dolazimo do poruke čvora i iz koje se dobiva skriveno stanje čvora i u sljedećem vremenskom koraku $t + 1$:

$$\mathbf{h}_i^{t+1} = U_t(\mathbf{h}_i^t, \mathbf{m}_i^{t+1}). \quad (4.2)$$

Funkcija U_t naziva se funkcijom ažuriranja čvorova i ona je, kao i M_t , proizvoljna. Novo skriveno stanje čvora i ovisi o skrivenim stanjima samog sebe i svih čvorova s

kojima je čvor povezan u prethodnom vremenskom koraku. Na taj način susjedstvo čvora utječe na njegovo stanje, čime se u model unosi interakcija među ionima.

Kod strojnog učenja kristalnog potencijala međuionska interakcija je dugodosežna i svaki ion osjeća sve ione u kristalu. To bi značilo da je svaki čvor povezan sa svim ostalim čvorovima mreže. Ovakva mreža bila bi prekompleksna i ne bi uopće učila. Uvodi se hiperparametar r_{\max} koji definira kuglu polumjera r_{\max} oko promatranog iona i . Interakcije s ionima izvan te kugle smatrat ćemo iščezavajućim pa će čvor i biti povezan samo s čvorovima j koji odgovaraju ionima unutar te kugle. Takav je model rjeđi i moći će učiti. Ograničavanjem susjedstva iona na prvi pogled sputavamo model na čisto lokalne interakcije, no to nije slučaj. Uvodimo pojam receptivnog polja čvora, ono govori koji sve čvorovi utječu na trenutno stanje nekog čvora i . U početnom vremenskom koraku $t = 0$ svaki čvor ima početno skriveno stanje neovisno o ostalim čvorovima, receptivno polje čvora i je sam čvor i . Stanje čvora u koraku $t = 1$ dobiva se iz stanja svih susjednih čvorova, receptivno polje povećava se na sve susjede čvora i . Na stanje u koraku $t = 2$ ponovo utječu susjedni čvorovi, no na stanja susjednih čvorova utječu njihovi susjedi tako da se receptivno polje čvora i povećava i na susjede njegovih susjeda. S dovoljnim brojem vremenskih koraka pojedini čvor vidjet će sve ostale čvorove u mreži, dok će interakcija s čvorovima biti zapakirana lokalno preko poruka sa susjedima. Pritom bliži čvorovi bitnije utječu na stanje čvora od daljih, što je u skladu s opadanjem međuionske interakcije s udaljenošću. Hiperparametar r_{\max} vrlo je bitan za rad modela jer definira kompleksnost mreže. Premala vrijednost doprinosi pretjerano lokalnom opisu koji nije u stanju naučiti kompleksnost interakcija u kristalu. S druge strane, prevelika vrijednost znatno usporava učenje bez značajnog doprinosa točnosti modela.

Propagacija putem poruka odvija se do nekog konačnog vremenskog koraka T s odgovarajućim skrivenim stanjima čvorova \mathbf{h}_i^T . Konačne skrivene vrijednosti koriste se dalje za generiranje tražene izlazne vrijednosti, što je u slučaju kristala energija ćelije. Mehanizam slanja poruke u srži je svih boljih molekularnih modela. Različiti modeli se razlikuju u načinu na koji implementiraju ovaj mehanizam.

4.2 Ekvivarijantnost

Svaki kristal posjeduje određene simetrije koje želimo ugraditi u našu mrežu. To su translacijska, rotacijska i inverzijska simetrija koje zajedno čine $E(3)$ grupu. Želimo načiniti mrežu koja će sačuvati simetrije kristala tako da se izlaz mreže na odgovarajući način transformira s transformacijom ulaza. Govorimo o ekvivarijantnim mrežama i ekvivarijantnim veličinama. Funkcija $f : X \rightarrow Y$ je ekvivarijantna na grupu G ako vrijedi

$$f(D_X[g]x) = D_Y[g]f(x), \quad \forall g \in G, \forall x \in X \quad (4.3)$$

Pritom su X i Y vektorski prostori, a $D_X[g] \in GL(X)$ je reprezentacija elementa g grupe G u vektorskom prostoru X . Analogno je definiran i $D_Y[g]$. Ekvivarijantnost govori da će se izlaz ekvivarijantne funkcije transformirati istovjetno ulazu funkcije.

U slučaju kada je $D_Y[g]$ identiteta, govorimo o invarijantnoj funkciji čiji iznos se ne mijenja transformacijom ulaza. Ulaz Allegro mreže bit će jedinična ćelija s položajima i vrstama iona, a izlaz energija ćelije i sile na ione. Energija je invarijantna veličina, ne mijenja se s $E(3)$ transformacijama, dok su sile invarijantne na translacije, a ekvivarijantne na rotacije i inverzije. Invarijantne veličine nazivaju se skalari, a ekvivarijantne tenzori. Općeniti duboki modeli nisu ekvivarijantni. Potrebno je ekvivarijantnost na $E(3)$ grupu ugraditi u model korištenjem samo $E(3)$ ekvivarijantnih operacija. Invarijantnost modela na translacije postiže se korištenjem samo translacijski invarijantnih međuionskih udaljenosti r_{ij} u izračunima. Preostaje ugraditi ekvivarijantnost na rotacije i inverzije koje zajedno čine $O(3)$ grupu.

Reprezentacija $D_X[g]$ bilo koje operacije $g \in O(3)$ u vektorskom prostoru skrivenih stanja X može se raspisati kao direktna suma ireducibilnih reprezentacija $O(3)$. Grupa $O(3)$ direktni je produkt grupe rotacija i grupe inverzija pa su i ireducibilne reprezentacije produkt ireducibilnih reprezentacija rotacije i inverzije i određene su rotacijskim brojem $l \in \mathbb{N}_0$ te paritetom $p \in \{-1, 1\}$. Transformaciji tenzora $x \in X$ odgovara točno jedna vrijednost l, p , stoga je skup tenzora prirodno podijeljen na podskupove s obzirom na transformacijske brojeve l, p . Za tenzor koji određuju brojevi l, p kažemo da je tenzor tipa l, p . Taj tenzor ima $2l + 1$ komponenata određenih brojem $m \in \{-l, -l + 1, \dots, l - 1, l\}$. Skalari su posebni tenzori tipa $l = 0, p = 1$.

Za očuvanje ekvivarijantnosti potrebno je definirati ekvivarijantni tenzorski produkt. Iz dvaju tenzora tipa l_1, p_1 i l_2, p_2 moguće je tenzorskim produktom načiniti novi tenzor tipa l_{out}, p_{out} , gdje je $|l_1 - l_2| \leq l_{out} \leq (l_1 + l_2)$, $p_{out} = p_1 p_2$, ako produkt definiramo na sljedeći način:

$$(\mathbf{x} \otimes \mathbf{y})_{l_{out}, m_{out}, p_{out}} = \sum_{m_1, m_2} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_{out} \\ m_1 & m_2 & m_{out} \end{pmatrix} \mathbf{x}_{l_1, m_1, p_1} \mathbf{y}_{l_2, m_2, p_2} \quad (4.4)$$

Pritom je $\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_{out} \\ m_1 & m_2 & m_{out} \end{pmatrix}$ Wignerov 3j simbol, a m_1, m_2 i m_{out} indeksi komponenata odgovarajućih tenzora.

4.3 Struktura Allegro modela

Uz definiran tenzorski produkt možemo opisati strukturu Allegro modela. Konačan izlaz cijele mreže bit će energija ćelije E_{sustav} . Nju ćemo prikazati kao sumu energija pojedinih iona,

$$E_{sustav} = \sum_i (\sigma_{Z_i} E_i + \mu_{Z_i}) \quad (4.5)$$

Energije pojedinih atoma E_i skalirane su na očekivanu vrijednost 0 i devijaciju 1 s pomoću parametara σ_{Z_i} i μ_{Z_i} , gdje Z_i označava vrstu iona i . Parametre skaliranja mreža će naučiti tijekom treniranja. Skaliranje je standardna praksa u učenju neuronskih mreža koja pomaže pri učenju modela.

Dodatno se energija E_i rastavlja kao suma po dvočestičnim energijama:

$$E_i = \sum_{j \in \mathcal{N}(i)} \sigma_{Z_i, Z_j} E_{ij} \quad (4.6)$$

Suma ide po svim susjedima iona i . Energije E_{ij} također su skalirane, parametar skaliranja koji će mreža naučiti je σ_{Z_i, Z_j} . Iako su dvočestične energije indeksirane indeksima i i j , energija E_{ij} ovisit će o svim susjedima od i kao posljedica formalizma slanja poruke pa će općenito vrijediti nejednakost $E_{ij} \neq E_{ji}$.

Iz energije ćelije sila se može dobiti kao

$$\vec{F}_i = -\nabla_i E_{sustav} \quad (4.7)$$

Model Allegro sastoji se od N_{layers} Allegro slojeva kroz koje se propagiraju skrivene varijable prijenosom poruka. Redni broj sloja L preuzet će ulogu vremenske varijable. Modelom želimo opisivati interakcije između iona, stoga se koristi modificirani oblik mehanizma slanja poruka gdje su bitne jedino skrivene varijable bridova i one se mijenjaju kroz slojeve. Kroz Allegro slojeve paralelno će se propagirati dva seta skrivenih varijabli bridova: skalarne, invarijantne varijable $\mathbf{x}^{ij,L}$, i tenzorske, ekvivarijantne $\mathbf{V}_{n,l,p}^{ij,L}$. Pritom i i j označavaju ione koje brid povezuje, L je oznaka sloja, a l i p su rotacijski broj i paritet tenzora. Indeks n je indeks kanala tenzora. On se proteže od 0 do $n_{\text{equivariant}} - 1$ i govori da će brid ij imati $n_{\text{equivariant}}$ različitih tenzora tipa l, p u svakom sloju. Ukupan broj kanala $n_{\text{equivariant}}$ hiperparametar je modela. Skalarne i tenzorske varijable nisu međusobno neovisne, sve skrivene varijable sloja ovisit će i o skalarnim i o tenzorskim varijablama prethodnog sloja. Skrivena stanja brida ij ovisit će o prethodnim skrivenim stanjima susjednih bridova $ik, k \in \mathcal{N}(i)$. Posljedica toga jest da se razlikuju bridovi ij i ji . Redoslijed indeksa tenzora je bitan te vrijede nejednakosti $\mathbf{x}^{ij,L} \neq \mathbf{x}^{ji,L}$, $\mathbf{V}_{n,l,p}^{ij,L} \neq \mathbf{V}_{n,l,p}^{ji,L}$.

Prilikom analize Allegro modela koristi se sljedeća notacija:

r_{ij} : Udaljenost iona i i j .

\hat{r}_{ij} : Jedinični vektor koji leži na spojnici iona i i j u smjeru od iona i prema ionu j .

$Y_{l,p}^{ij}$: Tenzor kugline funkcije reda l i pariteta $p = (-1)^l$ čije su komponente $Y_{lm}(\theta_{ij}, \phi_{ij})$, $m = -l, \dots, l$. θ_{ij} i ϕ_{ij} kutevi su koji određuju vektor \hat{r}_{ij} . Tenzor je tipa $l, p = (-1)^l$.

Z_i : Kemijska vrsta atoma.

L : Redni broj Allegro sloja.

$\text{MLP}()$: Potpuno povezana neuronska mreža, još zvana i višeslojni perceptron.

$\mathbf{x}^{ij,L}$: Invarijantna skalarna varijable sloja L između iona i i j . To je vektor čiji elementi su skalarne veličine.

$\mathbf{V}_{n,l,p}^{ij,L}$: Ekvivarijantna varijabla sloja L između iona i i j . To je tenzor tipa l, p . Indeks n označava kanal.

Kao ulaz mreža će uzeti pozicije iona u jediničnoj ćeliji. Prije prolaska kroz Allegro slojeve mreža priprema početne vrijednosti skrivenih varijabli. Uvodimo operaciju konkatencije, $\parallel : \mathbb{R}^m \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^{m+n}$ koja će spojiti dva vektora $a \in \mathbb{R}^m$

i $b \in \mathbb{R}^n$ u vektor $c \in \mathbb{R}^{m+n}$. Komponente vektora c su $c_i = \begin{cases} a_i, & \text{za } i \leq m \\ b_{i-m}, & \text{za } i > m \end{cases}$.

Početno skriveno skalarno stanje dobiva se propuštanjem konkateniranog vektora kroz potpuno povezani sloj,

$$\mathbf{x}^{ij,L=0} = \text{MLP}_{\text{two-body}}(\text{1Hot}(Z_i) \parallel \text{1Hot}(Z_j) \parallel B(r_{ij})) \quad (4.8)$$

$\text{1Hot}(Z_i)$ označava *one-hot* kodiranje vrste atoma. *One-hot* kodiran vektor je vektor čiji elementi su svugdje nula, osim na jednoj poziciji gdje ima vrijednost 1. U *one-hot* kodiranju vrste atoma svakoj od M vrsti atoma u kristalu pridijelimo cijeli broj između 1 i M . *One-hot* kodiran vektor vrste atoma bit će vektor dimenzije M koji ima jedinicu na poziciji koja odgovara broju te vrste atoma. Uz *one-hot* kodirane vrste atoma, u konkatenaciju i višeslojni perceptron ulazi i veličina $B(r_{ij})$. To je vektor oblika

$$B(r_{ij}) = (B_1(r_{ij}) \parallel \dots \parallel B_{N_{\text{basis}}}(r_{ij})) \quad (4.9)$$

Funkcije $B_i(r_{ij})$, prikazane Slikom 4.1, čine radijalnu bazu i protežu se unutar raspona $r_{ij} \in [0, r_{\text{max}}]$. Njihova je definicija

$$B_i(r) = u(r) \frac{e_{RBF,i}(r) - \mu_i}{\sigma_i} \quad (4.10)$$

Pritom je

$$e_{RBF,i}(r) = \frac{\sin\left(\frac{n_i \pi r}{r_{\text{max}}}\right)}{r} \quad (4.11)$$

$$\mu_i = \frac{1}{r_{\text{max}}} \int_0^{r_{\text{max}}} e_{RBF,i} dr \quad (4.12)$$

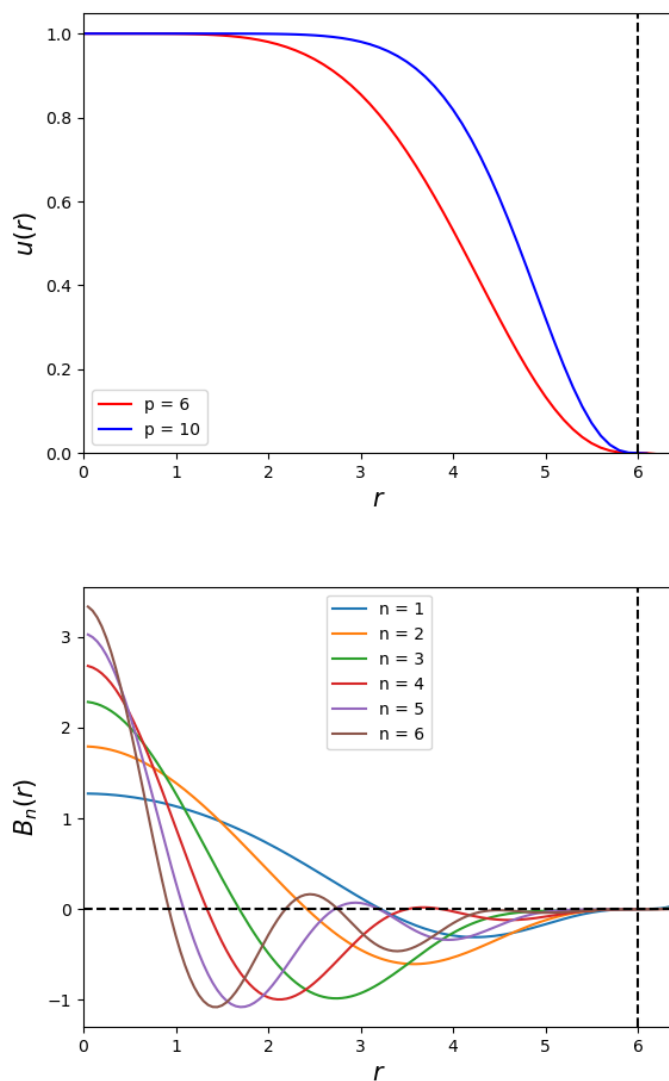
$$\sigma_i = \frac{1}{r_{\text{max}}} \int_0^{r_{\text{max}}} (e_{RBF,i} - \mu_i)^2 dr \quad (4.13)$$

Za vrijednosti n_i može se uzeti $n_i = i$, a česta je praksa postaviti n_i kao parametre modela s početnim vrijednostima $n_i = i$. Model će tada naučiti pogodne vrijednosti n_i koje ne moraju biti cjelobrojne.

Funkcije baze definirane su tako da im vrijednost funkcije i derivacije u $r_{ij} = r_{\max}$ iščezava, što se postiže množenjem s funkcijom zaglađivanja u ,

$$u(r) = 1 - \frac{(p+1)(p+2)}{2} \left(\frac{r}{r_{\max}}\right)^p + p(p+2) \left(\frac{r}{r_{\max}}\right)^{p+1} - \frac{p(p+1)}{2} \left(\frac{r}{r_{\max}}\right)^{p+2} \quad (4.14)$$

Funkcija zaglađivanja polinom je stupnja $p+2$ koji je na domeni $[0, r_{\max}]$ omeđen između 0 i 1 i čija vrijednost i derivacija iščezavaju u r_{\max} . Pritom je funkcija definirana do na cijeli broj p koji sami izabiremo. U praksi se često koristi $p = 6$. Funkcija zaglađivanja prikazana je na Slici 4.1.



Slika 4.1: Prikaz funkcije zaglađivanja za razne vrijednosti p (gore) i radijalne baze za vrijednost $p = 6$ (dolje). Korištene su vrijednosti $n_i = i$. Na obje slike korišten je granični radijus $r_{\max} = 6$.

Iz početnog skalarnog stanja dobiva se početno tenzorsko stanje. Ovisnost o skalarnoj varijabli implicitno je prisutna preko težina $w_{n,l,p}^{ij,L=0}$. Pritom imamo slobodu birati vrijednosti l koje zadržati. Uvodi se hiperparametar l_{max} koji definira maksimalnu vrijednost rotacijskog broja koju zadržavamo. Generirat ćemo sve tenzore za koje vrijedi $l \leq l_{max}$.

$$\mathbf{V}_{n,l,p}^{ij,L=0} = w_{n,l,p}^{ij,L=0} Y_{l,p}^{ij} \quad (4.15)$$

$$w_{n,l,p}^{ij,L=0} = \text{MLP}_{\text{embed}}^{L=0}(\mathbf{x}^{ij,L=0})_{n,l,p} \quad (4.16)$$

Time završava priprema početnih skrivenih stanja.

Svaki Allegro sloj, shematski prikazan Slikom 4.2, predstavlja jedan korak u mehanizmu slanja poruka. U sloj ulaze skalarne i tenzorske skrivene varijable prethodnog sloja, a iz sloja će izaći ažurirane skrivene varijable. Ažuriranje se provodi u četiri koraka. U prvom koraku generiraju se pomoćne tenzorske veličine, varijable poruke brida, kao težinska suma produkta tenzorskih varijabli iz prethodnog sloja i kuglinih funkcija:

$$\mathbf{V}_{n,(l_1,p_1,l_2,p_2) \rightarrow (l_{out},p_{out})}^{ij,L} = \sum_{k \in \mathcal{N}(i)} w_{n,l_2,p_2}^{ik,L} (\mathbf{V}_{n,l_1,p_1}^{ij,L-1} \otimes Y_{l_2,p_2}^{ik}) = \mathbf{V}_{n,l_1,p_1}^{ij,L-1} \otimes \left(\sum_{k \in \mathcal{N}(i)} w_{n,l_2,p_2}^{ik,L} Y_{l_2,p_2}^{ik} \right) \quad (4.17)$$

Pritom su težine dobivene iz skalarnih varijabli,

$$w_{n,l_2,p_2}^{ik,L} = \text{MLP}_{\text{embed}}^L(\mathbf{x}^{ik,L-1})_{n,l_2,p_2} \quad (4.18)$$

Varijable poruke dobivene su iz skrivenih stanja prethodnog sloja kroz funkciju poruke. Poruka ovisi eksplicitno o tenzorskim skrivenim varijablama, dok su skalarne varijable implicitno prisutne putem težina. Prethodne skrivene varijable ulaz su za funkciju poruke koju možemo proizvoljno birati. Izabrana je funkcija koja će čuvati ekvivarijantnost time što je bazirana na tenzorskom produktu. Tako će i varijabla poruke biti tenzor tipa l_{out}, p_{out} . U definiciji funkcije ostavljena je sloboda u izboru težina. Težine nose informaciju o okolini iona, koji ioni i međudjelovanja su najvažnija, a koja su zanemariva. Korištenjem potpuno povezane mreže za

generiranje težina zapravo učimo funkciju poruke koja će se najpogodnije prilagoditi ulaznim strukturama i koja će znati izvući najvažnije informacije iz okoline.

U stvaranju poruka imamo slobodu u odabiru vrijednosti l_2 , kao i izlazne vrijednosti l_{out} koja je cijeli broj između $|l_1 - l_2|$ i $l_1 + l_2$. Usto postoji dodatno ograničenje l_2 , $l_{out} \leq l_{max}$. Za jedan set vrijednosti l_1, p_1, l_2, p_2 i odgovarajuće l_{out}, p_{out} kažemo da je jedna putanja. Odabir koje putanje ćemo generirati i zadržati prilikom izrade poruka je hiperparametar. Česta praksa je da se zadrže sve dozvoljene putanje.

Nakon generiranja varijabli poruke drugi je korak s pomoću njih ažurirati skalarne varijable. Osim o porukama, nove skalarne varijable ovisit će eksplicitno i o prethodnim skalarnim varijablama, što je uobičajena praksa u modelima s mehanizmom slanja poruka. Ažurirana skalarna varijabla dana je izrazom

$$\mathbf{x}^{ij,L} = \text{MLP}_{\text{latent}}^L(\mathbf{x}^{ij,L-1} \parallel \bigoplus_{(l_1,p_1,l_2,p_2)} \mathbf{V}_{n,(l_1,p_1,l_2,p_2) \rightarrow (l_{out}=0,p_{out}=1)}^{ij,L}) \cdot u(r_{ij}) \quad (4.19)$$

Ovdje \bigoplus predstavlja konkatenciju koju vršimo po svim putanjama čiji je izlaz skalarna poruka, $l_{out} = 0, p_{out} = 1$. Funkcija u ista je funkcija zaglađivanja korištena u jednadžbi 4.10. Pri konstrukciji modela postoji sloboda izbora funkcije ažuriranja. Biramo funkciju ažuriranja skalarnih varijabli kao funkciju čiji će ulaz biti samo skalari, pa će time i izlazna vrijednost biti skalar. Korištenjem potpuno povezane mreže za funkciju ažuriranja skalarnih varijabli izbjegava se eksplicitno definiranje funkcije ažuriranja. Model će u procesu treniranja sam naučiti pogodan oblik funkcije ažuriranja koja će zadržati samo bitne informacije iz poruka i prethodnog sloja. Nova skalarna varijabla ovisit će eksplicitno o porukama i prethodnom skalarnom stanja, a putem poruka implicitno i o prethodnim tenzorskim stanjima.

Treći korak je ažuriranje tenzorskih varijabli iz varijabli poruke. Ažurirane varijable dobivene su težinskom sumom po varijablama poruke. Pritom suma prolazi po svim putanjama koje generiraju $l_{out} = l, p_{out} = p$, te prolazi po kanalima n' :

$$\mathbf{V}_{n,l,p}^{ij,L} = \sum_{\substack{n' \\ (l_1,p_1,l_2,p_2)}} w_{n,n',(l_1,p_1,l_2,p_2) \rightarrow (l,p)}^L \mathbf{V}_{n',(l_1,p_1,l_2,p_2) \rightarrow (l,p)}^{ij,L} \quad (4.20)$$

Težine $w_{n,n',(l_1,p_1,l_2,p_2) \rightarrow (l,p)}^L$ povezuju poruku kanala n' s kanalom n tenzorske varijable i ovise o putanji. Prolaskom sume po n' dobit ćemo izlazni kanal skrivenog stanja

n koji ovisi o svim kanalima varijabla poruke. Funkcija ažuriranja tenzorskih veličina izabrana je kao linearna kombinacija varijabli poruke kako bi se sačuvala ekvivarijantnost. Pritom ostaje sloboda izbora težina. Težine ostavljamo kao parametre koje će model naučiti. Na taj će način funkcija ažuriranja naučiti prepoznavati najbitnije poruke i zadržavati samo korisne informacije okoline.

Konačan, četvrti korak je ažuriranje rezidualom. Najvažnije informacije mreže su skalarne varijable jer će se iz njih izračunati konačna energija. Postoji mogućnost da se prilikom ažuriranja skalarnih varijabli prolaskom kroz potpuno povezanu mrežu informacija o prethodnoj skalarnoj varijabli izgubi. Stoga se uvodi dodatno ažuriranje rezidualom, gdje se u trenutnu skalarnu varijablu nadodaje informacija o prethodnoj skalarnoj varijabli,

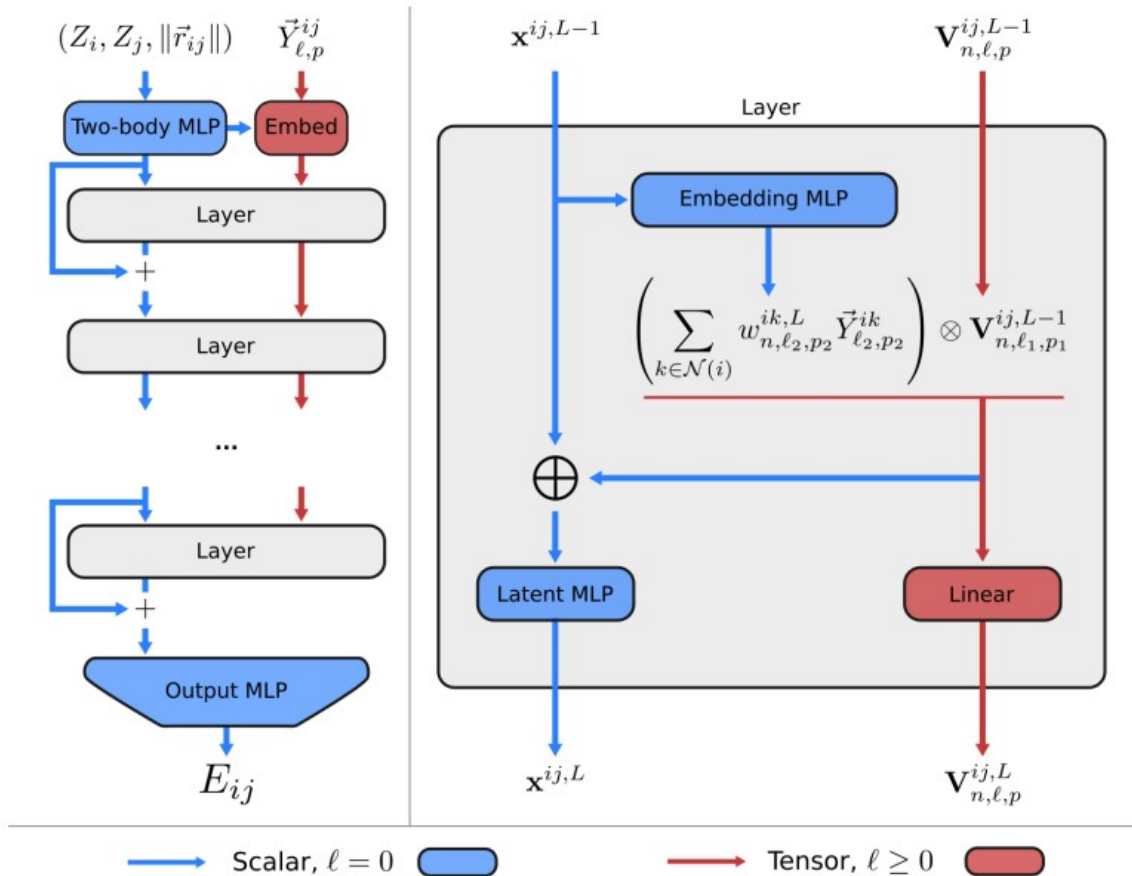
$$\mathbf{x}^{ij,L} \leftarrow \frac{1}{\sqrt{1+\alpha^2}} \mathbf{x}^{ij,L-1} + \frac{\alpha}{\sqrt{1+\alpha^2}} \mathbf{x}^{ij,L} \quad (4.21)$$

Uveden je dodatan hiperparametar α koji se standardno uzima da iznosi $\alpha = \frac{1}{2}$. Time je definirana konačna vrijednost skalarne varijable.

Nakon propagacije ulaza kroz sve Allegro slojeve dobivaju se konačne skrivene varijable $\mathbf{x}^{ij,L=N_{\text{layers}}}$, $\mathbf{V}_{n,l,p}^{ij,L=N_{\text{layers}}}$ za svaki par iona i, j . Iz skalarnih skrivenih varijabli model će izračunati dvočestične energije E_{ij} prolaskom kroz potpuno povezanu mrežu,

$$E_{ij} = \text{MLP}_{\text{output}}(\mathbf{x}^{ij,L=N_{\text{layers}}}) \quad (4.22)$$

Iz dvočestičnih energija moguće je izračunati energije E_i i E_{sustav} prema jednadžbama 4.5, 4.6. Konačan izlaz modela bit će energija sustava E_{sustav} i sile iona \vec{F}_i . Sile se dobivaju gradijentom energije koji će biti izračunat autodiferencijacijom.



Slika 4.2: Shematski prikaz Allegro modela (lijevo) i strukture jednog Allegro sloja (desno). Preuzeto iz [1].

4.4 Prijenosno učenje

Jedan od ključnih koraka u radu s neuronskim mrežama je priprema podataka za učenje. Podatci moraju biti prikazani u reprezentaciji koju će mreža razumjeti i moraju adekvatno reprezentirati problem koji pokušavamo riješiti. Postoje brojne metode suočavanja s različitim teškoćama strojnog učenja i pripreme podataka. Kako bi mreža naučila, osim kvalitetnih podataka potrebno je imati i dovoljan broj podataka. Čim je u skupu za učenje više raznovrsnih podataka, tim će bolje mreža moći predviđati i generalizirati. Ovo može biti problem ako je podataka malo i ne možemo doći do još podataka. U ovom radu radio sam s malim skupom struktura čije su energije i sile dobivene DFT izračunima. DFT izračuni su precizni, ali računalno skupi i generiranje podataka je, kao posljedica, također skupo. Ovom nedostatku možemo doskočiti s pomoću prijenosnog učenja.

Prijenosno učenje koristi se kada nemamo dovoljnu količinu podataka za učenje kvalitetne mreže. Ono pretpostavlja da uz mali broj kvalitetnih podataka imamo i veliki skup manje kvalitetnih podataka. Ako bismo mrežu naučili samo na podacima manje točnosti, dobili bismo model koji daje netočne izlaze. S druge strane, učenje samo na malom skupu kvalitetnih podataka također nema smisla jer bi se mreža prenaučila i ponovo bi davala netočne izlaze za podatke koji nisu iz skupa za učenje. Ideja prijenosnog učenja jest naučiti mrežu na nekvalitetnim podacima i onda tu mrežu iskoristiti kao početno stanje nove mreže koja će učiti na malenom, kvalitetnom skupu. Na taj način ne krećemo iz nekog nasumičnog stanja, već iz stanja koje je naučila prethodna mreža i za koje, iako nije optimalno stanje mreže, pretpostavljamo da je dovoljno blizu. Time sprječavamo prenaučenos, a dodatno učenje na kvalitetnim podacima pomaknut će mrežu prema optimalnom stanju i poboljšati kvalitetu izlaza.

Prijenosno učenje korišteno je uspješno pri učenju međuatomskog potencijala u drugim radovima. U radu [15] korišteno je prijenosno učenje za određivanje energija kristala korištenjem početnog modela treniranog na molekulama. Početni model treniran je na molekulama iz skupa ANI2, dok je doučavanje provedeno nad kristalima iz sedmog CCDC slijepog testa. Energije kristala i molekula korištenih za učenje dobivene su DFT izračunima. U radu [16] strojnim učenjem su proučavani malonaldehidi. Početni model učen je na podacima dobivenim MP2 teorijom te je zatim prijenosom učen na podacima dobivenim CCSD(T) teorijom. U radu [17] korišteno je prijenosno učenje kako bi se početni modeli, treniran na DFT podacima iz ANI-1 i ANI-1x skupa, dotrenirao na manjem skupu CCSD(T)/CBS podataka. U radovima [15–17] početni modeli učeni su na podacima dobivenim manje preciznim *ab initio* izračunima, dok je prijenos rađen na podacima dobivenim preciznijim *ab initio* izračunima. U ovom radu provjereno je može li se kao početni model koristiti mreža učena na početnim klasičnim podacima, a prijenosom učena na DFT podacima.

5 Rezultati

5.1 Generiranje podataka

Podatci za učenje sastojali su se od 1437 struktura. Strukture se razlikuju u položaju iona unutar ćelije, kao i u koncentracijama iona broma i joda. U korištenim strukturama vrijednost x je bila iz skupa $\{0, 1/3, 2/3, 1\}$. Uz svaku ćeliju dane su i odgovarajuće energije i sile iz DFT izračuna. Izračun je proveden s pomoću VASP programa za *ab initio* račune. Korištena je baza ravnih valova ograničenih ekvivalentnom energijom od 230 eV. Prva Brillouinova zona uzorkovana je rešetkom s razmakom između k-točaka od 0.25 \AA^{-1} . Za funkcional izmjene i korelacije korišten je r^2 SCAN funkcional. To je funkcional SCAN tipa za koje se pokazuje da dobro funkcioniraju pri modeliranju perovskita [13]. Za običan SCAN funkcional pokazuje se da je numerički nestabilan i da njegova točnost ovisi o gustoći integracijske rešetke. Funkcional r^2 SCAN rješava problem nestabilnosti, zadržavajući točnost SCAN funkcionala [12]. Od 1437 struktura, 200 struktura su strukture s prazninama, gdje je nasumično iz jedinične ćelije izvučen jedan halidni ion i jedan ion cezija. Za zadane strukture izračunata je energija i sile i klasičnim Coulomb-Buckinghamovim potencijalom čiji su parametri dani Tablicom 5.1 [3, 14]. Izračun je vršen s pomoću LAMMPS koda za simulacije molekularne dinamike [7] koji omogućuje paralelno provođenje molekularnih računa. Za izračune s LAMMPS-om korišten je Python modul CAMUS [21] koji implementira LAMMPS naredbe unutar Python okruženja. Pri izračunu klasične energija i sila korišten je granični radijus $r_{\max} = 6 \text{ \AA}$.

U sljedećem koraku početne strukture minimizirane su s pomoću Coulomb-Buckinghamovog potencijala. Minimizacija se odvijala unutar LAMMPS-a s pomoću FIRE algoritma [5] za vrijednost graničnog radijusa $r_{\max} = 9 \text{ \AA}$. Od početnih 1437 struktura uspješno je minimizirano 737 struktura. Preostale strukture neuspješno su minimizirane zbog već spomenute divergencije potencijala za male udaljenosti. Nad uspješno minimiziranim strukturama pokrenut je ARTn algoritam. Za svaku strukturu algoritam je pokrenut pet puta. Algoritam je implementiran s pomoću CAMUS-a. U svakom koraku algoritma vrši se LAMMPS minimizacija već spomenutim FIRE algoritmom koja će rezultirati novom strukturom. Ponovo je korištena vrijednost graničnog radijusa $r_{\max} = 9 \text{ \AA}$. S pomoću ARTn-a generiran je konačan skup od 46759 klasičnih ARTn struktura.

Vrsta iona	q_i/e	Par iona	A_{ij}/eV	$p_{ij}/\text{\AA}$	$C_{ij}/\text{eV}\text{\AA}^6$
Pb	+0.9199	Pb - Pb	0	0.2500	1024
Cs	+1.0520	Pb - Cs	8753	0.4187	1.108
I	-0.6573	Pb - I	8955	0.3040	267.5
Br	-0.6573	Pb - Br	6447	0.3010	330.9
		Cs - Cs	7512	0.04378	227.8
		Cs - I	40322	0.3310	0
		Cs - Br	9345	0.3331	117.5
		I - I	62090	0.2752	1022
		I - Br	151700	0.2663	918.4
		Br - Br	370700	0.2420	277.9

Tablica 5.1: Parametri potencijala, preuzeti iz rada [3].

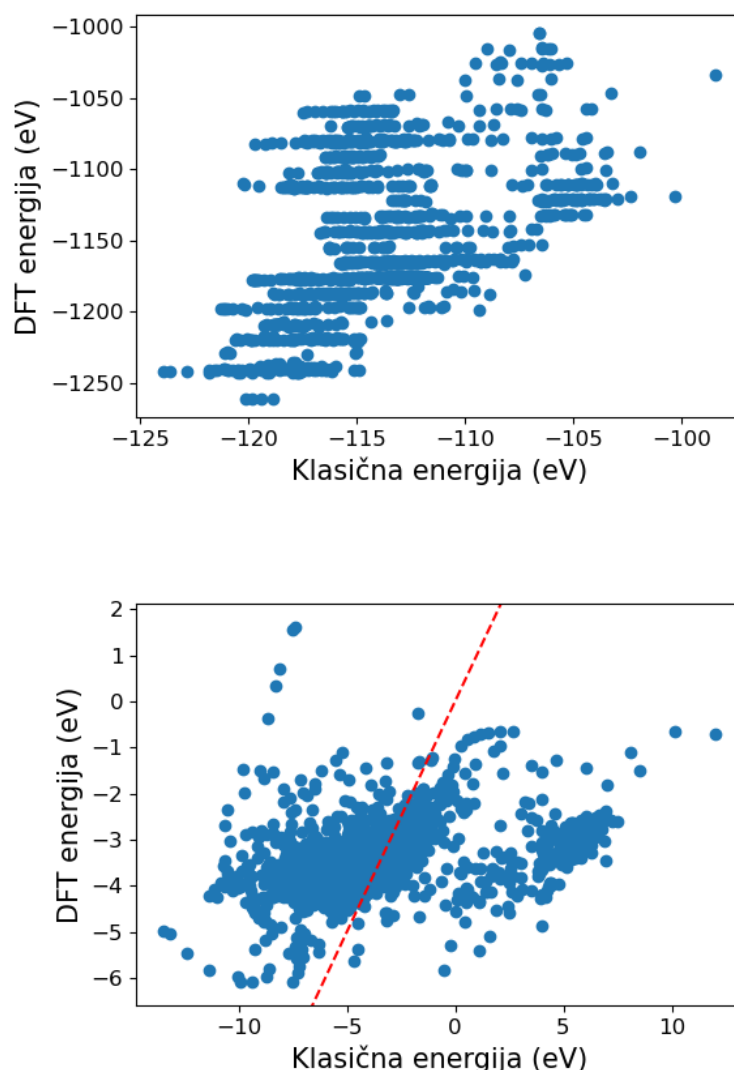
Energije dobivene klasičnim potencijalom i DFT izračunima neće biti korelirane zbog samoenergija. U DFT izračunima ukupna energija može se prikazati kao zbroj energije interakcije i samoenergija iona.

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{interakcija}} + \sum_i N_i E_i^{(0)} \quad (5.1)$$

Član $E_i^{(0)}$, gdje i označava vrstu iona, naziva se samoenergija iona i označava energiju koju ion ima i u odsustvu drugih čestica zbog međudjelovanja dubokih elektrona iona s jezgrom. Posljedica samoenergije je skokovita ovisnost DFT energije o broju iona, što je vidljivo i na Slici 5.1 gore gdje su DFT energije grupirane u stepenice, ovisno o broju pojedinih vrsta iona u ćeliji. Linearnom regresijom nad ulaznim DFT podacima dobivaju se vrijednosti $E_i^{(0)}$ za ione broma, joda, cezija i olova. Oduzimanjem samoenergija dobiva se čisto interakcijska DFT energija. Klasičan potencijal po svojoj definicije predstavlja samo interakciju pa nije potrebno računati samoenergije.

Potencijalna energija definirana je do na konstantnu vrijednost koja ne mijenja iznos sile. Kako klasičan potencijal i DFT energija imaju drugačiju definiciju nule

u energiji, njihove skale neće biti iste. Stoga se od klasičnih energija oduzme srednje vrijednost klasične energije i nadoda srednja vrijednost DFT energija, čime se energije svode na istu skalu. Konačan rezultat ove procedure su energije koje su linearno korelirane, prikazan Slikom 5.1 dolje. U idealnom slučaju korelacija bi bila blizu jedinice, odnosno energije bi tvorile pravac nagiba 1. Kako korelacija nije jedinična, zaključujemo da nedostaju članovi u Coulomb-Buckinghamovom potencijalu za kompletan opis međudjelovanja.



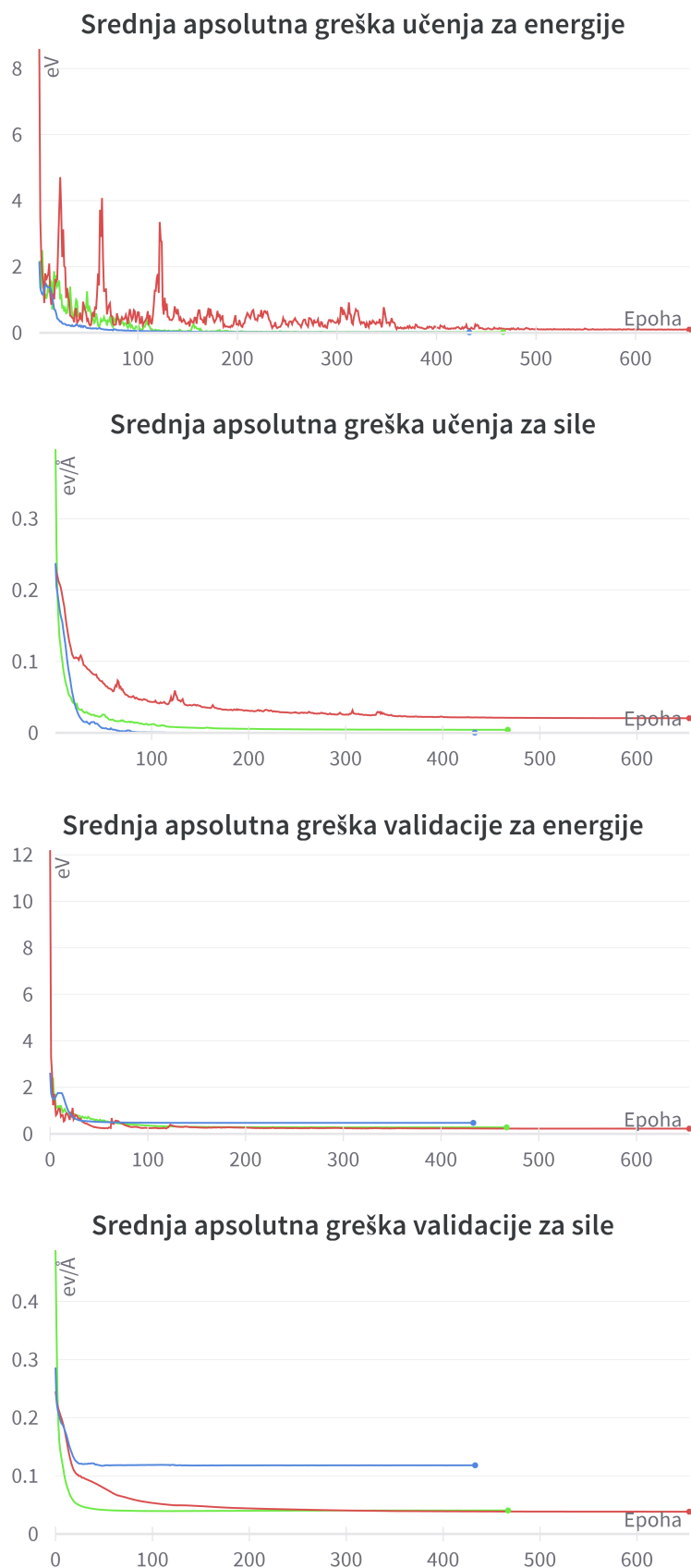
Slika 5.1: Usporedba DFT i klasičnih energija prije (gore) i nakon (dolje) oduzimanja samoenergija i pomaka klasične energije za početnih 1437 struktura. Crvena linija označava pravac nagiba 1.

5.2 Učenje modela

Naučena su dva klasična modela. Prvi model naučen je na izvornih 1437 struktura s odgovarajućim klasičnim energijama i silama. Treniran je na svim podacima. Pritom je 1337 struktura korišteno kao skup za učenje, a 100 struktura kao validacijski skup. Drugi model naučen je na strukturama dobiveni ARTn izračunom. Od 46759 ARTn struktura izdvojeno je nasumičnim odabirom 12000 struktura. Za učenje je korišteno 10800 struktura, dok je za validaciju korišteno 1200 struktura. Ove mreže poslužili su kao početni modeli prijenosnog učenja. Korištene mreže sastojale su se od dva Allegro sloja s graničnim radijusom $r_{\max} = 9.0 \text{ \AA}$. Detalji o strukturi mreža i hiperparametrima nalaze se u Dodatku A. Izračunate su srednje apsolutne greške sile i energije naučenih modela na validacijskom skupu. Za prvi model greška energije iznosila je 0.0111 eV, dok je greška sile 0.00139 eV/Å. Za drugi model greška energije iznosila je 0.000604 eV, a greška sile 0.000261 eV/Å.

Nakon učenja klasičnih modela trenirani su modeli učeni prijenosom. Trenirana su dva skupa modela. U prvom skupu kao početni model uzet je model treniran na izvornim klasičnim strukturama, u drugom je kao početni uzet model treniran na ARTn strukturama. Uz njih je treniran i skup modela učenih bez prijenosa. Modeli su učeni na DFT podacima, stvaranje skupova za učenje, validaciju i ispitivanje napravljeno je nasumičnim uzorkovanjem struktura.

Prvo su učeni modeli na 20 DFT struktura za učenje i 100 struktura za validaciju. Preostalih 1317 DFT struktura korišteno je za testiranje. Naučena su tri modela, dva učena prijenosom i jedan učen bez prijenosa. Tijek učenja kroz epohe prikazan je na Slici 5.2. Nakon učenja modeli su ispitani na ispitnom skupu uspoređujući izlaze modela sa stvarnim DFT energijama i silama. U Tablici 5.2 prikazane su greške ovih modela, kao i klasičnih modela, na ispitnom skupu od 1317 struktura.



Slika 5.2: Grafovi učenja za modele učene na 20 DFT podataka. Graf prikazuje ovisnost srednje apsolutne greške o epohi učenja za energije i sile na skupu za učenje i za validaciju. Zelenom bojom označen je model učen prijenosom s izvornim klasičnim strukturama, plavom model učen prijenosom s ARTn strukturama, a crvenom model učen samo na DFT podacima.

Model	Srednja apsolutna greška energije (eV)	Srednja apsolutna greška sile (eV/Å)
Model treniran na izvornim klasičnim podacima	3.02266975	0.74778573
Model treniran na ARTn podacima	2.47524475	1.00710614
Model treniran samo na DFT strukturama	0.28052124	0.63662436
Model učen prijenosom s izvornim klasičnim podacima	0.43287132	0.63202120
Model učen prijenosom s ARTn podacima	0.73205198	0.68193185

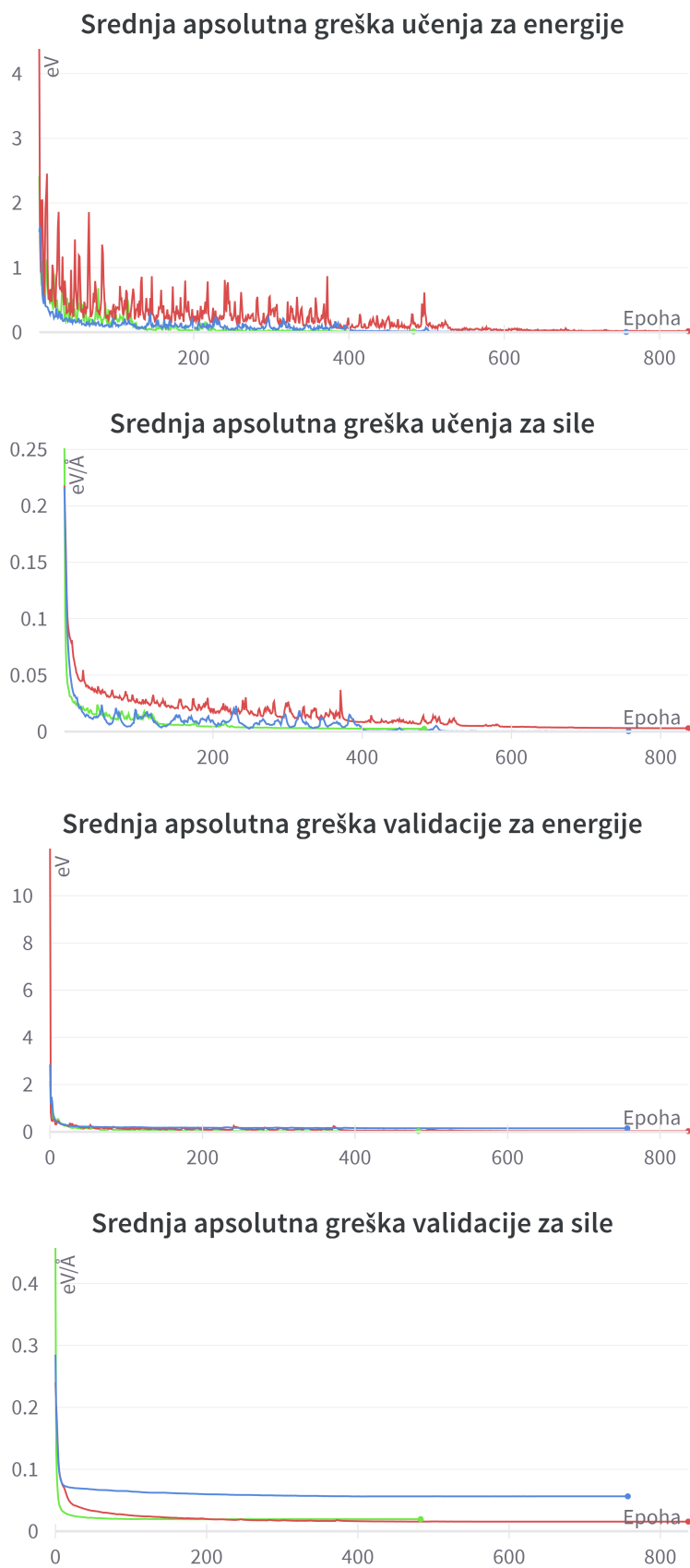
Tablica 5.2: Greške klasičnih modela i DFT modela učenih na 20 DFT podataka na ispitnom skupu od 1317 podataka.

Očekivano, najveću grešku pokazuju klasični modeli jer nisu učeni na DFT podacima, već su trenirani kako bi davali klasične iznose sila i energija. Kako korelacija između klasičnog potencijala i DFT energija nije jedinična, to će se odraziti na modele i oni neće davati točne iznose. Modeli učeni na DFT podacima precizniji su. Od njih je najmanje točan model učen prijenosom s ARTn strukturama, dok su model učen prijenosom s izvornim klasičnim podacima i model učen bez prijenosa usporedive točnosti.

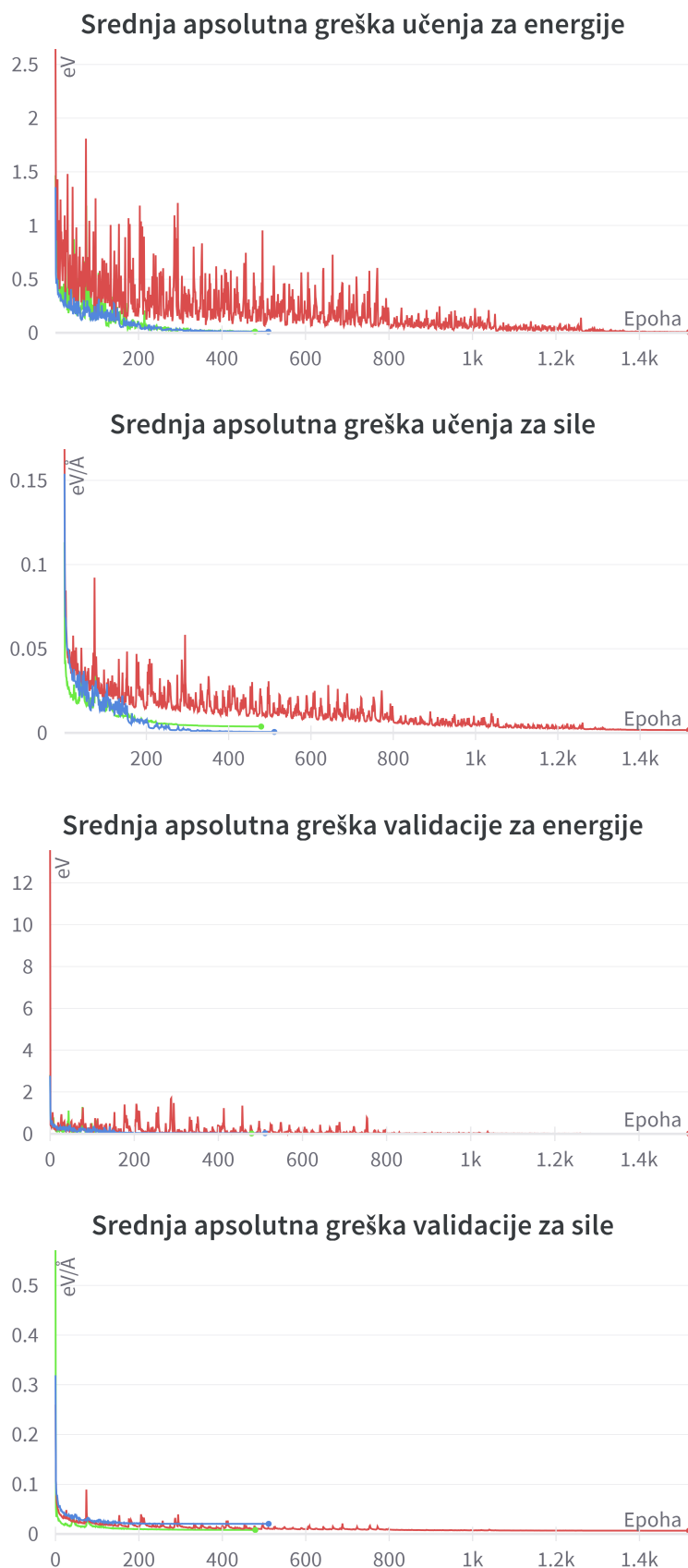
Sljedeći modeli učeni su na 100 DFT struktura za učenje, uz 50 struktura za validaciju, dok je preostalih 1287 struktura korišteno za ispitivanje. Učena su dva modela prijenosnim učenjem i jedan model bez prijenosa. Modeli su nakon učenja testirani na ispitnom skupu. Greške prilikom učenja vizualizirane su Slikom 5.3.

Zatim su učeni modeli na 500 DFT struktura za učenje, uz 50 struktura za validaciju. Preostalih 887 struktura korištene su pri ispitivanju. Ponovo su učena dva modela prijenosnim učenjem i jedan model bez prijenosa. Greške kroz epohe prikazane su na Slici 5.4.

Zadnji modeli učeni su na 1080 DFT struktura za učenje, sa 120 struktura za validaciju, dok je preostalih 237 struktura korišteno za ispitivanje. Dva modela učena su prijenosom, jedan je učen bez prijenosa. Tijek učenja prikazan je Slikom 5.5.



Slika 5.3: Grafovi učenja za modele učene na 100 DFT podataka. Graf prikazuje ovisnost srednje apsolutne greške o epohi učenja za energije i sile na skupu za učenje i za validaciju. Zelenom bojom označen je model učen prijenosom s izvornim klasičnim strukturama, plavom model učen prijenosom s ARTn strukturama, a crvenom model učen samo na DFT podacima.



Slika 5.4: Grafovi učenja za modele učene na 500 DFT podataka. Graf prikazuje ovisnost srednje apsolutne greške o epohi učenja za energije i sile na skupu za učenje i za validaciju. Zelenom bojom označen je model učen prijenosom s izvornim klasičnim strukturama, plavom model učen prijenosom s ARTn strukturama, a crvenom model učen samo na DFT podacima.

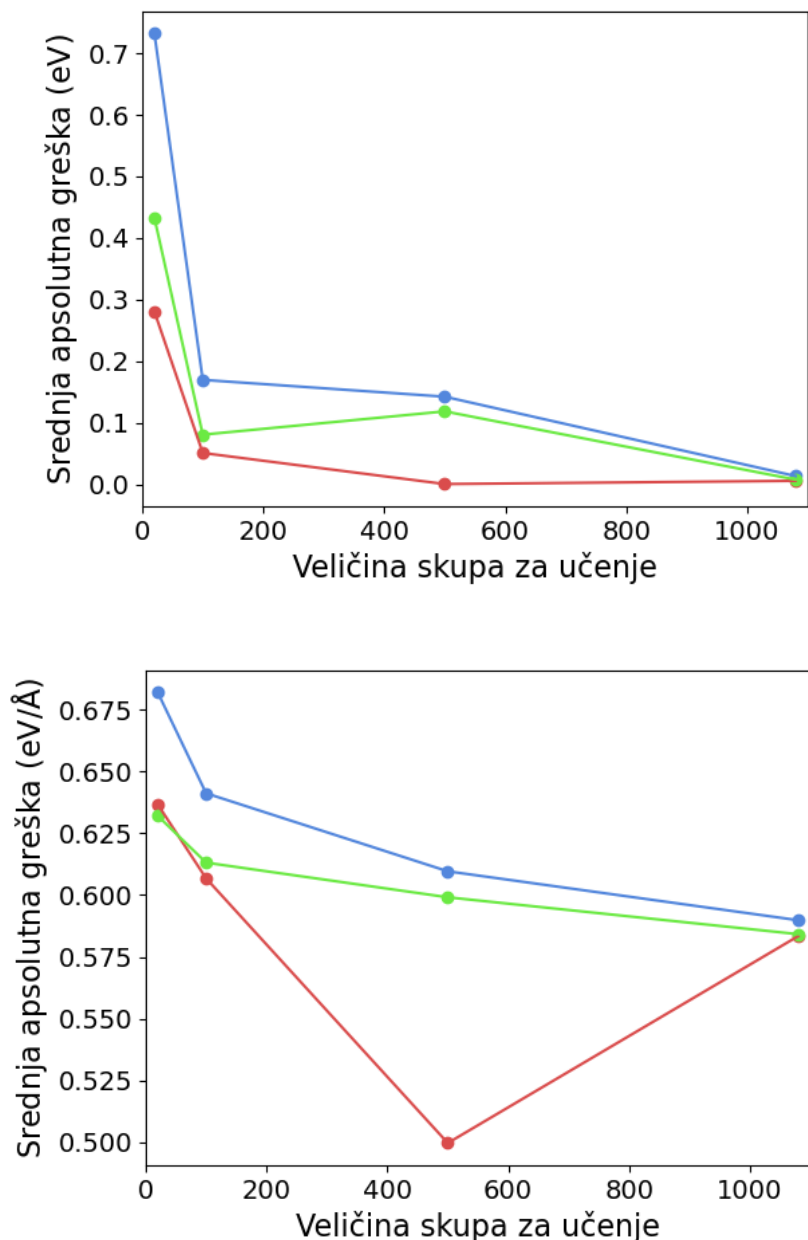


Slika 5.5: Grafovi učenja za modele učene na 1080 DFT podataka. Graf prikazuje ovisnost srednje apsolutne greške o epohi učenja za energije i sile na skupu za učenje i za validaciju. Zelenom bojom označen je model učen prijenosom s izvornim klasičnim strukturama, plavom model učen prijenosom s ARTn strukturama, a crvenom model učen samo na DFT podacima.

5.3 Ispitivanje modela i diskusija rezultata

Naučena su dva klasična modela, jedan je učen na izvornim klasičnim strukturama, a drugi na ARTn strukturama. Model učen na ARTn strukturama pokazuje manju validacijsku grešku jer je učen na više struktura. Klasični modeli poslužili su kao početni modeli prijenosnog učenja. Za daljnji tijek učenja načinjena su četiri skupa za učenje različitih veličina, kao i odgovarajući skupovi za validaciju i ispitivanje. Ovi skupovi sastoje se od DFT podataka. Skupovi su načinjeni nasumičnim odabirom struktura. Za svaki skup naučena su dva modela učena prijenosom. Prvi kao početni model uzima mrežu učenu na izvornim strukturama, dok drugi uzima mrežu učenu na ARTn strukturama. Također je za svaki skup naučen jedan model učen bez prijenosa, treniran samo na DFT podacima. Za modela su prikazane i uspoređene srednje apsolutne greške kroz epohe učenja. Greške su prikazane Slikama 5.2 - 5.5 za modele učene na odgovarajućim skupovima za učenje. Svaka slika sastoji se od četiri grafa, to su greška energije na skupu za validaciju i skupu za učenje te greška sile na skupu za validaciju i skupu za učenje. Zelenom bojom označen je model učen prijenosom s izvornim strukturama, plavom model učen prijenosom s ARTn strukturama, a crvenom model učen bez prijenosa. Modeli učeni prijenosom završili su učenje u manje epohe od modela učenog bez prijenosa. Oni također pokazuju manje greške na skupu za učenje, što ima smisla za prijenosno učenje kod kojeg su modeli već vidjeli neke strukture. Na skupu za validaciju model učen bez prijenosa i model učen prijenosom s izvornim strukturama pokazuju sličnu grešku. Model učen prijenosom s ARTn strukturama pokazuje veću validacijsku grešku, što govori da ovaj model možda nije pogodan za korištenje i da prijenosno učenje nije uspjelo. Za modele učene na 20 DFT struktura uspoređene su greške na ispitnom skupu s greškama klasičnih modela na istom skupu, greške su zapisane u Tablici 5.2. Klasični modeli očekivano pokazuju veće greške jer nisu trenirani na DFT podacima. Od DFT modela najveće greške pokazuje model prijenosno učen s ARTn strukturama, što je još jedna potvrda da prijenosno učenje ovog modela nije uspjelo.

Za modele učene na ostalim skupovima za učenje također je izračunata greška na ispitnom skupu. Pritom nisu izračunate greške klasičnih modela jer je već Tablicom 5.2 pokazano da su klasični modeli manje preciznosti od DFT modela. Ispitne greške modela u odnosu na veličinu skupa za učenje prikazane su Slikom 5.6.



Slika 5.6: Srednje apsolutne greške modela ovisno o veličini skupa za učenje. Gornja slika prikazuje grešku energije, donja grešku sile. Pritom je zelenom bojom označen model učen prijenosom s izvornim klasičnim strukturama, plavom model učen prijenosom s ARTn strukturama, a crvenom model učen bez prijenosa.

Greške modela učenog bez prijenosa i modela učenog prijenosom s izvornim podacima slične su, pogotovo za učenja na 100 DFT podataka. S druge strane, model učen prijenosom s ARTn pokazuje veće greške. Greške postaju slične za učenje na 1080 DFT podataka. Pritom se postavlja pitanje ima li prijenosno učenje za taj skup uopće smisla. Ako koristimo gotovo cijeli skup DFT podataka pri učenju, nema potrebe za prijenosnim učenjem, pogotovo ako je točnost prijenosnog učenja ista

kao točnost modela učenog bez prijenosa. Ova tvrdnja posebice vrijedi za model učen prijenosom s izvornim strukturama gdje je skup manje kvalitetnih podataka iste veličine kao skup kvalitetnijih podataka.

Greška sile manje drastično se mijenja od greške energije promjenom veličine skupa za učenje. Također, za zadanu veličinu skupa za učenje, razlike u greškama sile među modelima manje su od razlika u greškama energija. Razlog tome je što je kod učenja modelu dano više podataka za sile nego za energije. Svaku strukturu u skupu za učenje sadrži jednu energija i $3N$ sila, gdje je N broj iona u jediničnoj ćeliji. Za korištene strukture u ćeliji je bilo 38 iona za strukture s prazninama, a 40 iona za strukture bez praznina. Model učen na 20 struktura učen je na 20 podataka o energijama i minimalno 2280 podataka o silama. Kako je podataka o silama više, model će bolje naučiti računati sile od energija.

Greške se većinom smanjuju s porastom skupa za učenje, što je očekivano. Pritom je važno napomenuti da su ispitni skupovi na kojima su testirani ovi modeli bili različiti ovisno o veličini skupa za učenje. Modeli učeni na većem skupu za učenje imat će manji ispitni skup. Za manji ispitni skup strukture za koje je izlaz modela manje točan i koje zbog toga odskaču više će utjecati na srednju grešku nego kod većeg ispitnog skupa, što je vidljivo kod modela učenog bez prijenosa. Model učen bez prijenosa pokazuje najmanju ispitnu grešku pri učenju na 500 struktura, dok je očekivano ponašanje da će najprecizniji model biti onaj koji je učen na najviše struktura. Korištenjem 500 struktura za učenje dobiva se najbolji omjer veličine skupa za učenje i skupa za ispitivanje. Skupovi su slične veličine, skup za učenje dovoljne je veličine da model nauči, dok je skup za ispitivanje dovoljne veličine da ispitne greške budu dobri statistički pokazatelji točnosti. Za veći skup za učenje, ispitni skup se smanjuje i strukture koje odskaču imaju veći utjecaj na grešku pa je i greška veća.

Teško je reći je li neki model učen na većem skupu bolji ako ima manju ispitnu grešku pa se analizom ne može odrediti najbolji model s optimalnom veličinom skupa za učenje. U idealnom slučaju postojao bi zaseban, dovoljno velik zajednički skup na kojem bi se ispitivali svi modeli. Takav skup davao bi više informacija u točnostima modela i koji model odabrati, no u nedostatku podataka i korišteni pristup će poslužiti. Za bolje modele greške se ne mijenjaju drastično promjenom veličine skupa za učenje.

Model učen prijenosom s ARTn strukturama u svim je slučajevima lošiji od druga dva modela. Prijenosno učenje bilo je neuspješno, vjerojatno zbog korištenih početnih struktura. Strukture generirane ARTn izračunom previše su različite od početnog skupa i time samo odmažu u prijenosnom učenju. Također, moguće je da se primjenom ARTn tehnike stvaraju slične strukture, što će voditi na prenaučenost i lošu generalizaciju. ARTn tehnika kreće iz točke minimuma potencijalne energije dobivene minimizacijom klasičnim potencijalom. Već pri početnoj minimizaciji mnoge strukture završavaju u istom minimumu, odnosno istoj početnoj točki ARTn pretrage. Zatim je za svaku strukturu pokrenuto pet ARTn pretraga. Prilikom provođenja ARTn pretrage jedna putanja vodit će nazad u početni minimum, a nerijetko i cijela potraga završi neuspješno, u početnom minimumu. Putanje će generirati strukture bliske tim minimumima koje mogu biti međusobno vrlo slične. Posljedica je da početni skup ARTn podataka sadrži određen broj sličnih struktura. Iz tog skupa uzorkuje se skup koji će koristiti kao skup za učenje i validaciju klasičnog ARTn modela. Uzorkovanja je uniformno. Ako početni ARTn skup sadrži puno sličnih struktura, skup za učenje neće sadržavati dovoljno raznolike podatke što može rezultirati prenaučenošću. U tom slučaju model učen prijenosom previše nauči specifičnosti struktura za učenje i neće moći dobro generalizirati. Rad [15] koristio je prijenosno učenje ANI modela za dva različita skupa. Početni model treniran je na ANI-1 skupu molekularnih struktura te zatim uspješno učen prijenosom za kristale, što pokazuje da je prijenosno učenje s drugačijim strukturama moguće. Svi podatci korišteni pri prijenosnom učenju dobiveni su DFT izračunom, što je razlika u odnosu na pristup u ovome radu gdje su manje kvalitetni podatci izračunati klasičnim potencijalom. Moguće je da bi prijenosno učenje s ARTn podacima bilo uspješno ako bi se ARTn algoritam provodio uz pomoć plohe potencijalne energije generirane DFT izračunom. Važno je napomenuti da u radu [15] nije napravljen niti ispitan model koji bi učio samo na kristalnim strukturama pa se ne može reći je li prijenosno učenje nužno.

Prijenosno učenje s izvornim klasičnim strukturama bilo je uspješnije. Ipak, greška modela usporediva je s modelom učenim bez prijenosa pa za prijenosnim učenjem nema ni potrebe. Model Allegro pokazuje mogućnost ekvivarijantne mreže i u stanju je naučiti model za samo 20 struktura. Pritom će bolje naučiti sile jer će učiti na preko 2000 podataka za silu, no i točnost energije je zadovoljavajuća.

Točnost se povećava korištenjem većeg skupa za učenje. Sama konstrukcija modela pogoduje učenju kristala i u stanju je naučiti dobar model i za mali broj struktura pa prijenosno učenje nije ni potrebno. Problem kod prijenosnog učenja može raditi i nejedinična korelacija klasičnog potencijala i DFT energija. Kao i sve metode strojnog učenja, prijenosno učenje ima svoja ograničenja i neće biti od koristi ako kao podatke manje kvalitete koristimo podatke koji nisu povezani s problemom. Korištenje klasičnog potencijala za stvaranje podataka manje točnosti rezultirat će modelom učenim prijenosom iste točnosti kao model učen bez prijenosa. Moguće je da će korištenje struktura čije su energije i sile izračunate nekom preciznijom metodom, primjerice korištenjem nekog jednostavnijeg DFT funkcionala, rezultirati uspješnijim prijenosnim učenjem. Radovi [16, 17] koristili su prijenosno učenje za iste strukture i različite točnosti energija i sile. Rad [16] ispitivao je korištenje prijenosnog učenja na neuronskoj mreži s mehanizmom slanja poruka. Korišten je model PhysNet, početni model treniran je na preko 70000 struktura malonaldehida s energijama i silama dobivenim MP2 izračunom. Skup za prijenosno učenje sačinjavale su 862 strukture malonaldehida s energijama i silama izračunatim CCSD(T) izračunom. Prijenosno učenje znatno poboljšava rad modela. Model je uspješno treniran sa samo 25 CCSD(T) struktura i može točno reproducirati svojstva malonaldehida za koja MP2 izračun, a time i početni model, daje netočne rezultate. Model je naučio za vrlo malo kvalitetnih podataka, a povećavanje skupa za prijenos povećava točnost, što je u skladu s rezultatima ovdje korištenog Allegro modela. U radu [16] nije ispitan model učen samo na CCSD(T) podacima pa ne možemo tvrditi je li u tom slučaju prijenosno učenje nužno ili nije, kao što nije nužno kod Allegro modela. Rad [17] trenira ANI model za ANI-1x skup podataka. Treniran je početni model nad pet milijuna DFT struktura iz ANI-1x skupa. Od tih podataka izdvojeno je 500 tisuća struktura za koje je proveden CCSD(T)/CBS izračun. Učen je početni model za DFT strukture, zatim prijenosni model i model učen samo na CCSD(T)/CBS podacima. Očekivano, modeli učeni na kvalitetnijim podacima precizniji su od modela učenog na DFT podacima. Isto opažanje vrijedi za Allegro modele trenirane na DFT podacima, njihova preciznost veća je od klasičnih modela. Model učen prijenosom pokazuje veću točnost od modela učenog samo na CCSD(T)/CBS podacima. Kod Allegro modela opažanje je obratno, prijenosno učen model u najboljem je slučaju jednako točan kao normalno naučen model za isti DFT skup za učenje. Prijenosno učenje

kod Allegro modela zasad se pokazalo kao nepotrebno, dok kod ANI modela može s pomoći u učenju zadovoljavajuće mreže.

Pogledajmo još usporedbu klasičnog potencijala i strojnih naučenih modela učenih na 20 DFT struktura. Izračunata su odstupanja od DFT podataka, rezultati su prikazani Tablicom 5.3. Strojno naučeni modeli davat će preciznije rezultate od klasičnog potencijala, bez znatnog povećanja računalne složenosti. Precizniji modeli dobivaju se korištenjem većeg skupa za učenje s raznovrsnijim strukturama, no čak i modeli trenirani na 20 DFT podataka pokazuju znatno poboljšanje u odnosu na klasičan potencijal. Za detaljniju analizu kako veličina skupa za učenje utječe na performanse modela nemamo dovoljno podataka.

Model	Srednja apsolutna greška energije (eV)	Srednja apsolutna greška sile (eV/Å)
Coulomb-Buckinghamov potencijal (greške izračunate za svih 1437 izvornih DFT struktura)	2.45402299	1.81701111
Model treniran na 20 DFT struktura bez prijenosa (greške izračunate na testnom skupu od 1317 struktura)	0.28052124	0.63662436
Model treniran na 20 DFT struktura učen prijenosom s izvornim klasičnim strukturama (greške izračunate na testnom skupu od 1317 struktura)	0.43287132	0.63202120

Tablica 5.3: Usporedba ispitne greške Allegro modela i klasičnog potencijala.

Iz analize zaključujemo da je DFT model učen bez prijenosa najprecizniji. Pritom je teško reći koja veličina skupa za učenje rezultira najboljim modelom. Povećavanje skupa za učenje trebalo bi povećati točnost modela. No kako to istodobno smanjuje ispitni skup, modele učene na različitim skupovima teško je usporediti. Najbolja usporedba bila bi kada bi postojao zaseban ispitni skup, odvojen od svih skupova za

učenje, na kojem bi se provjeravali svi modeli. Ipak valja primijetiti da se točnost modela učenih na raznim skupovima za učenje ne mijenja drastično promjenom veličine skupa, što znači da čak i mali broj struktura može rezultirati dobrim Allegro modelom. Allegro model pokazuje mogućnosti primjene ekvivalentnih mreža na kristalima. Model učen bez prijenosa, nad samo 20 DFT podataka, sa zadovoljavajućom točnošću računa energije i sile kristalnih struktura. Takav model precizniji je od klasičnog potencijala i može se koristiti kao brza aproksimacija DFT izračuna.

6 Zaključak

U radu je proučavana Allegro neuronska mreža korištena na perovskitima te je posebna pažnja posvećena prijenosnom učenju mreže. Za prijenosno učenje korišten je klasičan Coulomb-Buckinghamov potencijal i ARTn algoritam koji je generirao skup klasičnih podataka. Naučena su dva klasična modela, jedan učen na početnim klasičnim podacima, jedan na ARTn klasičnim podacima. Zatim su za četiri različita skupa za učenje naučena po dva modela učen prijenosom i jedan model učen bez prijenosa. Svi modeli pokazuju znatno poboljšanje nad klasičnim potencijalom i modelima učenim na klasičnim podacima. Također se pokazuje da je za sva četiri DFT skupa za učenje model učen bez prijenosa točniji od modela učenih prijenosom. Pritom je najmanje precizan model učen prijenosom s ARTn strukturama, dok je drugi model učen prijenosom usporedive točnosti s modelom učenim bez prijenosa. Ekvivarijantni pristup Allegro modela u stanju je naučiti posebnosti kristalnih struktura za jako malo podataka za učenje pa je prijenosno učenje nepotrebno. Zbog nedostatka podataka, obavljenom analizom teško je točno reći koliko je struktura potrebno da bi se naučila mreža zadovoljavajuće preciznosti te kako veličina skupa za učenje utječe na preciznost. Ono što možemo reći je da korištenje ekvivarijantne mreže pogoduje učenju potencijala nad manjim brojem podataka. Prijenosno učenje s ARTn strukturama nije uspjelo jer se strukture previše razlikuju od ciljnih DFT struktura, dok prijenosno učenje s početnim strukturama ne pokazuje poboljšanje nad učenjem bez prijenosa. Moguće je da bi prijenosno učenje bilo učinkovitije korištenjem preciznijih izračuna za stvaranje podataka manje kvalitete, primjerice korištenjem jednostavnijih DFT funkcionala.

Ovim radom pokazano je kako strojno naučen međuatomski potencijal kristala, čak i ako je učen na malom uzorku, može poslužiti kao brža i računalno manje zahtjevna aproksimacija DFT izračuna. Takav potencijal može se koristiti kao početna točka pri istraživanju svojstava perovskita koja zahtijevaju poznavanje plohe potencijalne energije.

Dodatci

Dodatak A Struktura korištenih mreža

Sve korištene mreže imale su istu strukturu kako bi bile usporedive. Modeli su implementirane u Pythonu s pomoću paketa Allegro [19] koji je nadogradnja općenitijeg paketa za ekvivarijantne mreže NequIP [18]. Ulazni podatci reprezentirani su s pomoću Pythonovog paketa ASE [20] dizajniranog za rad s atomima i molekulama. Za mreže je korištena vrijednost graničnog polumjera $r_{\max} = 9 \text{ \AA}$. Mreža se sastoji od dva Allegro sloja. Dimenzija skalarnih varijabli $x^{ij,L}$ bila je 1024, dok je broj tenzorskih kanala $n_{\text{equivariant}} = 16$. Rotacijski brojevi tenzora bili su ograničeni graničnom vrijednošću $l_{\max} = 2$.

Pri stvaranju početnih skalarnih varijabli korištena je radijalna baza sastavljena od $N_{\text{basis}} = 8$ radijalnih funkcija s naučivim parametrima n_i i neuronska mreža $\text{MLP}_{\text{two-body}}$ veličine slojeva [16, 128, 256, 512, 1024]. Kao aktivacijska funkcija mreže korištena je funkcija $\text{SiLU}(x) = \frac{x}{1+e^{-x}}$. Izlaz neuronske mreže množen je funkcijom zaglađivanja za $p = 6$. Iz skalarnih vrijednosti izračunate su težine za početne tenzorske veličine s pomoću mreže $\text{MLP}_{\text{embed}}^{L=0}$ koja ima jedan skriveni sloj veličine 1024 i daje 48 izlaznih težina. Za ovu mrežu nije korištena aktivacijska funkcija.

Pri prolasku kroz Allegro slojeve i stvaranja varijabli poruka korištene su sve dozvoljene putanje. Težine poruka izračunate su s pomoću mreže $\text{MLP}_{\text{embed}}^L$ iste strukture kao mreža $\text{MLP}_{\text{embed}}^{L=0}$. Ažuriranje skalarnih varijabli provodi se prolaskom kroz mrežu $\text{MLP}_{\text{latent}}^L$ veličine [1072, 1024, 1024, 1024] koja koristi SiLU aktivacijsku funkciju. Ažuriranje tenzorskih varijabli provodi se težinskom sumom po porukama. Na kraju sloja skalarne varijable ažuriraju se rezidualom za vrijednost $\alpha = 1/2$. Neuronske mreže korištene za stvaranje težina poruka i ažuriranja skalarnih varijabli nisu dijeljene među slojevima, već svaki sloj ima svoju mrežu. Iz konačnih skalarnih varijabli dobivena je dvočestična energija prolaskom kroz mrežu $\text{MLP}_{\text{output}}$ veličine [1024, 128, 1]. Izlazna mreža nema aktivacijsku funkciju.

Prilikom učenja korištene su mini-grupe (engl. *mini-batch*) od tri strukture. Optimirana funkcija gubitka naziva se srednja kvadratna pogreška po atomu,

$$\mathcal{L} = \frac{1}{B} \sum_b^B \left(\frac{\hat{E}_b - E_b}{N} \right)^2 + \frac{1}{3BN} \sum_{i=1}^{BN} \sum_{\alpha=1}^3 \left\| -\frac{\partial \hat{E}}{\partial r_{i,\alpha}} - F_{i,\alpha} \right\|^2 \quad (\text{A.1})$$

Ovdje je B veličina mini-grupe, a N broj atoma u strukturi. Veličine označene kapicom, primjerice \hat{E} , označavaju stvarne vrijednosti strukture, dok veličine bez kapice označavaju vrijednosti koje daje model.

Za optimizaciju je korišten algoritam Adam za vrijednosti $\beta_1 = 0.9$, $\beta_2 = 0.99$, $\epsilon = 10^{-8}$, $\lambda = 0$. Početna stopa učenja algoritma iznosila je $\text{lr} = 0.002$. Podatci su učeni na promjenjivoj stopi učenja, stopa će se smanjiti na polovicu svoje vrijednosti ako unutar 50 epoha ne dolazi do promjena u gubitku na validacijskim podacima. Učenje modela prestaje ako stopa padne ispod vrijednosti $\text{lr}_{\min} = 10^{-5}$, ako nema promijene u validacijskom gubitku unutar 100 epoha ili ako sveukupno vrijeme učenja premaši 168 sati. Prilikom učenja računa se eksponencijalni pomični prosjek težina koji se zatim koristi pri izračunu predikcija na validacijskom i testnom skupu. Korištena je vrijednost opadanja prosjeka $\lambda = 0.99$.

Literatura

- [1] Musaelian, A. et al. Learning Local Equivariant Representations for Large-Scale Atomistic Dynamics // arXiv:2204.05249 (2022)
- [2] Batzner, S. et al. E(3)-equivariant graph neural networks for data-efficient and accurate interatomic potentials // Nat Commun 13, 2453 (2022)
- [3] Balestra, S. et al. Efficient Modelling of Ion Structure and Dynamics in Inorganic Metal Halide Perovskites // Journal of Materials Chemistry A 2020, 8, 11824-11836
- [4] Jay, A. et al. Finding Reaction Pathways and Transition States: r-ARTn and d-ARTn as an Efficient and Versatile Alternative to String Approaches // Journal of Chemical Theory and Computation 2020 16 (10), 6726-6734
- [5] Bitzek, E. et al. Structural Relaxation Made Simple // PRL 97, 170201 (2006)
- [6] Chen, C.; Ong, S. P. A universal graph deep learning interatomic potential for the periodic table // Nat Comput Sci 2, 718–728 (2022)
- [7] Thompson, A. P. et al. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales // Comp Phys Comm, 271 (2022) 10817
- [8] Sahoo, S. K.; Manoharan, B.; Sivakumar, N. Introduction: Why Perovskite and Perovskite Solar Cells? Poglavlje u knjizi Thomas, S.; Thankappan, A. Perovskite Photovoltaics. Academic Press, 2018., stranice 1-24
- [9] Wathage, S.; Song, Z.; Phillips, A.; Heben, M. Evolution of Perovskite Solar Cells. Poglavlje u knjizi Thomas, S.; Thankappan, A. Perovskite Photovoltaics. Academic Press, 2018., stranice 43-88
- [10] Varma, R. Low-Dimensional Perovskites. Poglavlje u knjizi Thomas, S.; Thankappan, A. Perovskite Photovoltaics. Academic Press, 2018., stranice 1-24
- [11] Arpavate, W.; Roongraung, K.; Chuangchote, S. Photochemical solid-state reactions. Poglavlje u knjizi Green Sustainable Process for Chemical and

Environmental Engineering and Science: Solid State Synthetic Methods. Elsevier, 2021., stranice 189-203

- [12] Furness, J. W. et al. Accurate and Numerically Efficient r²SCAN Meta-Generalized Gradient Approximation // J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 8208-8215
- [13] Bokdam, M. et al. Assessing Density Functionals Using Many Body Theory for Hybrid Perovskites // PRL 119, 145501 (2017)
- [14] Ovcar, J. et al. Crystal structure prediction of quasi-two-dimensional lead halide perovskites // Phys. Rev. B 107, 174109 (2021)
- [15] Parunov, A. Prijenosno učenje interatomske potencijale: od molekula do kristala // Diplomski rad Sveučilišta u Zagrebu (2022)
- [16] Käser, S.; Richardson, J. O.; Meuwly, M. Transfer learning for affordable and high quality tunneling splittings from instanton calculations // arXiv:2208.01315v1 [physics.chem-ph] (2022)
- [17] Smith, J. S. et al. Approaching coupled cluster accuracy with a general-purpose neural network potential through transfer learning // Nat Commun 10, 2903 (2019)
- [18] <https://github.com/mir-group/nequip>, 23. 3. 2023.
- [19] <https://github.com/mir-group/allegro>, 23. 3. 2023.
- [20] <https://wiki.fysik.dtu.dk/ase/about.html>, 23. 3. 2023.
- [21] <https://github.com/ovcarj/camus>, 11. 5. 2023.