Coulombic atomic descriptor for machine learning applications in condensed matter physics

Akram Zarandi, Ali Sadeghi*

Department of Physics, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Received: 14.04.2019 Final revised: 31.07.2019 Accepted: 28.10.2019
Doi: 10.22055/JRMBS.2019.14920

Abstract

A main class of machine learning approaches aims at predicting a label or value of some quantity from a set of input data (e.g., recognizing a face from the pixels of a digital image). As an example of the application of such techniques in computational condensed matter physics, we demonstrate, in this study, an accurate prediction of the atomic contributions into a given physical quantity from the arrangement of neighboring atoms. We introduce a descriptor that quantifies the environment of each atom and is filled by the eigenvalues of an approximate Coulomb matrix. The descriptor is invariant under rotation or translation of the molecule and the permutation of the atomic indices. It captures fine structural deformations including the change of the four-body, dihedral angles. Employing this atomic descriptor, we exemplify a promising case where the charges on different atomic species in the molecule are predicted by machine learning to within one tenth of the elementary charge.

Keywords: environment descriptor, machine learning, atomic charge, Coulomb matrix

*Corresponding Author: ali_sadeghi@sbu.ac.ir

توصیف‌گر اتمی کولنی برای کاربست در یادگیری ماشین در مادهٔ چگال

اکرم زرندی، علی صادقی*

گروه فیزیک سامانه‌های پیچیده و زیستی، دانشکدهٔ فیزیک، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

دریافت: 1398/01/25 ویرایش نهائی: 1398/05/09 پذیرش: 1398/08/06

Doi: 10.22055/JRMBS.2019.14920

چکیده

هدف دسته‌ای مهم از رهیافت‌های یادگیری ماشین، پیش‌بینی یک برچسب یا مقدار یک کمیت بر اساس مجموعه‌ای از داده‌های ورودی است (مثل تشخیص دادن یک چهره در پیکسل‌های یک تصویر). به‌عنوان نمونه‌ای از کاربرد چنین روش‌هایی در فیزیک مادهٔ چگال محاسباتی، نشان می‌دهیم که چگونه می‌توان سهم‌های اتمی از یک کمیت فیزیکی را بر مبنای آرایش همسایه‌های آن اتم پیش‌بینی کرد. برای کمّی کردن محیط پیرامون یک اتم، توصیف‌گری معرفی می‌کنیم که از طیف ویژه‌مقادیر ماتریس تقریبی کولن ساخته می‌شود. این توصیف‌گر نسبت به‌چرخش یا انتقال صلب مولکول و نیز جایگشت شمارهٔ ترتیب اتم‌های آن ناورداست و تغییرات ظریف ساختاری، از جمله تغییر زاویهٔ دوسطحی که یک کمیت چهارجسمی است، را تشخیص می‌دهد. در قالب یک مثال کاربردی نشان می‌دهیم که با بهره‌گیری از این توصیف‌گر در فرآیند یادگیری، بار الکتریکی روی انواع مختلف اتم‌ها در یک مولکول با خطایی کمتر از یک دهم بار الکترون قابل پیش‌بینی است.

کلیدواژگان: توصیف پیرامون اتم، یادگیری ماشین، بار اتمی، ماتریس کولن

مقدمه

در سال‌های اخیر یادگیری ماشین به‌حل مسأله‌های پیچیدهٔ مهندسی کمک شایانی کرده و در کاربردهای متنوعی، از دسته‌بندی ایمیل‌ها گرفته تا ابراز هویت با عنبیهٔ چشم، موفقیت‌های چشم‌گیری حاصل شده است. هم‌زمان فیزیکدانان محاسباتی هم در این زمینه فعال و موفق بوده‌اند و این‌گونه روش‌ها را برای حل مسائل فیزیک مادهٔ چگال از جمله برای شناسایی گذر فاز مواد [1]، حل معادلهٔ شرودینگر بس‌ذره‌ای [2]، تخمین چگالی الکترون در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی اما بدون حل معادلات کوهن-شام [3]، ساختن میدان‌های نیروی بین اتمی [4] و ... به‌کار گرفته‌اند. دو مثال نخست نمونه‌هایی از به‌کار بستن تکنیک‌های بدون نظارت در یادگیری ماشین‌اند درحالی‌که در دو مثال بعدی با استفاده از روش‌های نظارت شده رابطه‌ای بین ورودی‌ها و یک ویژگی ماده پیدا می‌شود. تذکر این نکته مفید است که در همهٔ این مثال‌ها بر خلاف شیوهٔ معمول در فیزیک، یعنی یافتن یک مدل تا حد امکان ساده اما قابل توجیه بر مبنای شهود، روابط ریاضی بزرگ و با درجات آزادی بالا برای یافتن الگو یا توصیف ارتباط بین داده‌ها استفاده می‌شود. این امر منجر به‌چالشی بین منتقدان و طرفداران رهیافت یادگیری ماشین در فیزیک مادهٔ چگال شده است: از یک سو انتقاد برخی فیزیک‌دانان که معتقدند حل مسأله باید اساساً بر مبنای شهود فیزیکی باشد برانگیخته شده است و از سوی دیگر برخی آن را نقطهٔ قوت این رهیافت به‌شمار می‌آورند و معتقدند که ممکن است با کنار گذاشتن قیود ناشی از دخالت شهود فیزیکی نتایج نوینی حاصل شود که تا کنون با اعمال قیود از چشم ما پنهان مانده‌اند.

*نویسنده مسئول: ali_sadeghi@sbu.ac.ir

خاصیت جمع‌پذیری، یعنی بسط یک ویژگی کمّی انبوهه‌ای از اتم‌ها برحسب سهم‌های اجزای سازندهٔ آن، یک مسألهٔ جالب در فیزیک ماده چگال است که با رهیافت یادگیری ماشین قابل بررسی است. مثلاً نظریهٔ تابعی چگالی جزءجزئی[1][5] ایدهٔ بیان چگالی الکترون $n(\boldsymbol{r})$ به‌صورت مجموع سهم‌های جایگزیدهٔ N قسمت مجزای یک سامانه را پیشنهاد می‌دهد: $\sum_{i=1}^{N} n_i(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$. با این شرط، مجموع انرژی مربوط به‌همهٔ قسمت‌ها نسبت به‌سهم‌های جزئی کمینه می‌شود: $\min_{n_i(\mathbf{r})} \sum_{i=1}^{N} E[n_i(\mathbf{r})]$. از حیث عملیاتی فروکاستن یک کمیت به‌جمع جبری سهم‌های اجزای سازندهٔ سامانه، کاهش چشم‌گیری در هزینه‌های محاسباتی به‌ارمغان می‌آورد. به‌عنوان مثالی ساده و واقعی فرض کنید انرژی یک سیستم N اتمی را، هر چند به‌تقریب، برحسب انرژی اتم‌های آن بنویسیم $E = \sum_{i=1}^{N} E_i$. اگر بتوان سهم اتم i از انرژی، E_i، را بسته به‌نوع آن اتم و چیدمان اتم‌های پیرامونش تا شعاعی محدود تعیین کرد هزینهٔ محاسبهٔ انرژی یک سامانهٔ بزرگ فقط به‌نسبت تعداد اتم‌های سازنده آن N زیاد می‌شود. چنین مقیاس‌پذیری خطی نسبت به‌اندازهٔ سامانه یک حد ایده‌آل در محاسبات مبتنی بر ساختار الکترونی است [6]. در دههٔ اخیر تلاش‌هایی برای یافتن سهم‌های اتمی در انرژی با استفاده از رهیافت‌های یادگیری ماشین صورت گرفته است. مثلاً بلر و پاریلنو یک مجموعهٔ شبکهٔ عصبی مصنوعی چند لایه را با داده‌های محاسبه شده از نظریهٔ تابعی چگالی آموزش داده و موفق شدند با دقت بالایی انرژی کل و نیروهای وارد بر اتم‌ها را برای طیف وسیعی از سامانه‌های اتمی تخمین بزنند [4]. در روشی متفاوت، قاسمی و همکاران الکترون‌خواهی و بارهای اتم‌ها را با توجه به‌پیرامونشان به‌شبکه‌های عصبی مصنوعی آموزش داده و انرژی و نیروها را بر اساس آن تخمین زدند [7].

بدیهی است سهم هر اتم از کمیت‌هایی مانند چگالی الکترون، انرژی یا بار الکتریکی یک سامانهٔ بس‌اتمی وابسته به‌پیرامون آن (تعداد و نوع اتم‌های همسایه و فاصله و جهت‌گیری آنها) است. بنابراین دقت تخمین این سهم‌ها به‌طور حیاتی به‌کیفیت توصیف کردن اتم در میان همسایگانش وابسته است. هدف این مقاله معرفی یک توصیف‌گر جدید و کارا برای به‌خدمت گرفتن یادگیری ماشین در حل چنین مسائلی است. توصیف‌گر جدید که برای کاربردهای مبتنی بر جمع‌پذیری در سامانه‌های دارای تنوع بالا در اتم‌های سازنده مناسب است، توسعه‌یافتهٔ توصیف‌گری است که پیشتر توسط نویسنده و همکاران برای مقایسهٔ پیکربندی‌های مختلف ساختارهای خوشه‌ای و بلورین معرفی شده بود [8-9].

در ادامه، ابتدا این توصیف‌گر معرفی و ویژگی‌هایی که آن‌را برای کاربست در یادگیری ماشین مناسب می‌کند تشریح می‌شود. سپس مثالی از کاربرد آن برای پیش‌بینی بارهای اتمی با یادگیری ماشین ارائه می‌شود.

مدل و فرمول‌بندی

منظور ما از توصیف‌گر یا اثر انگشت یک اتم، آرایه‌ای مرتب از اعداد است که اتم مربوطه را در بین همسایگانش توصیف می‌کند. علی الاصول با داشتن این آرایه پیرامون اتم شناسایی و بر همین مبنا سهم اتم از بار، انرژی، چگالی الکترون و یا هر کمیت مورد علاقهٔ دیگر پیش‌بینی می‌شود. به‌عبارتی دیگر، ماشین آموزش دیده آرایه را به‌عنوان ورودی دریافت می‌کند و کمیت فیزیکی معینی را به‌عنوان خروجی پیش‌بینی می‌کند.

[1] Partition density functional theory

برای سادگی توضیحات خود را با یک توصیف‌گر ساده یعنی عدد هم‌آرایی[1] شروع می‌کنیم که پیرامون هر اتم را با یک عدد صحیح (تعداد اولین همسایه‌ها) توصیف می‌کند. دو نقص این توصیف‌گر عبارتند از گسسته بودن (تعلق به‌مجموعهٔ اعداد صحیح) و لحاظ نکردن همسایه‌های بعدی (از دست رفتن بخش مهمی از اطلاعات مفید). راه حل رفع همزمان این کاستی‌ها بسیار ساده است. کافی است از انتگرال هم‌پوشانی به‌جای عدد هم‌آرایی استفاده کنیم. به‌عبارت واضح‌تر، انتگرال‌های هم‌پوشانی بین یک تابع گاؤسی به‌مرکز اتم مورد نظر و توابع گاؤسی مشابهی به‌مراکز اتم‌های مجاور (که پهنا و ارتفاع آنها را به‌شکلی که در پایین توضیح داده خواهد شد بسته به‌نوع اتم تنظیم کرده‌ایم) محاسبه و آنها را با نسبت وزنی متناسب با عکس فاصله تا اتم مورد نظر با هم جمع می‌کنیم. این عدد هم‌آرایی تعمیم یافتهٔ غیرصحیح، اندکی اثر همسایه‌های دوردست را هم لحاظ کرده است و دارای یک ویژگی مهم و کاربردی است: ناوردایی نسبت به‌انتقال و چرخش فضایی ساختار. ولی این توصیف‌گر صرفاً بر مبنای فواصل دو ذره‌ای ساخته شده و از اطلاعات چند-ذره‌ای و جهت‌گیری اتم‌ها حول اتم مورد نظر بهره‌ای نمی‌برد.

نظریهٔ گراف برای رفع این کاستی راه گشاست. به‌عنوان مثال ویژه‌بردار اساسی (یعنی متناظر با بزرگترین ویژه‌مقدار) ماتریس اتصال بین اتمی (با درایه‌های صفر یا یک) که با توجه به‌وجود یا عدم پیوند بین اتم‌ها ساخته می‌شود به‌عنوان اثر انگشت برای تمییز اتم‌ها در ساختار یک مولکول استفاده شده است. [10] ما برای ساختن توصیف‌گر یک اتم در میان اتم‌های همسایه، انتگرال‌های همپوشانی را پس از ضرب در ضریب وزنی متناسب با عکس فاصله تا اتم مورد نظر به‌عنوان درایه در یک ماتریس چیده و پس از قطری کردن، طیف ویژه‌مقادیر را به‌ترتیب نزولی در آرایهٔ توصیف‌گر لیست می‌کنیم. [۸،۹] حال مقایسهٔ محیط دو اتم با مقایسهٔ طیف‌ها امکان‌پذیر می‌شود: هرچه وضع پیرامونی دو اتم تفاوت کمتری داشته باشد (یعنی تعداد، فاصله، جهت‌گیری و نوع همسایه‌های آنها شبیه‌تر باشد) طیف آنها تشابه بیشتری به‌هم خواهد داشت. کارایی و قدرت تمییز این روش در مقالات قبلی نشان داده شده است. [۸،۹] مانستهٔ فیزیکی و آزمایشگاهی این مقایسه، مطالعهٔ طیف اتمی در آزمایش‌هایی مثل XPS است که نوع و طول پیوندهای یک گونهٔ اتمی در ترکیب از طیف آن اتم شناسایی می‌شود.

در این مقاله نمونهٔ جدیدی از این توصیف‌گر معرفی می‌کنیم که با استفاده از شهود فیزیکی اطلاعات بیشتری از اتم‌ها را در ساخت ماتریس به‌کار می‌گیرد. لذا انتظار می‌رود برای نمونه‌هایی که تنوع گونه‌های اتمی آن بیشتر است کاراتر عمل کند. درایهٔ ij این ماتریس با رابطهٔ

$$C_{ij} = \iint \frac{\rho_i(\boldsymbol{r})\rho_j(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\,d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}' = \frac{q_i q_j}{r_{ij}}\mathrm{erf}\left(\sqrt{\gamma_{ij}}r_{ij}\right)$$

داده می‌شود که در آن $r_{ij} = \|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j\|^2$ فاصلهٔ بین دو اتم i و j و $\gamma_{ij} = \alpha_i\alpha_j/(\alpha_i+\alpha_j)$ و $\rho_i(\boldsymbol{r}) = q_i\left(\frac{\alpha_i}{\pi}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\alpha_i\|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i\|^2}$ توزیع گاؤسی بار الکتریکی به‌بزرگی q_i و به‌مرکز $\boldsymbol{r}_i$ یعنی محل اتم i است. نهایتاً پس از ضرب هر درایهٔ ij در عامل وزنی $r_{ik}^{-1}r_{jk}^{-1}$ که اهمیت اتم‌ها را متناسب با فاصله‌شان تا اتم مورد نظر k تضعیف می‌کند، ماتریس را قطری کرده و به‌ترتیبی که قبلاً بیان شد بردار توصیف‌گر اتم k ساخته می‌شود.

از نظر فیزیکی، درایه‌های ماتریس از جنس برهم‌کنش کولنی‌اند. به‌طور دقیقتر درایهٔ C_{ij} تقریب مرتبهٔ اول از

[1] coordination number

بسط انرژی برهم‌کنش الکترواستاتیک (هارتری) بین دو اتم i و j است و لذا ماتریس جدید را ماتریس کولن می‌نامیم. استفاده از ماتریس برهم‌کنش الکترواستاتیک بین بارهای نقطه‌ای (یعنی اولین تقریب بسط چندجمله‌ای توزیع بارهای اتمی) که قبلاً پیشنهاد داده شده است [11] با گذاشتن $\gamma_{ij} = 0$ در رابطهٔ فوق که منجر به‌حذف تابع خطا یعنی $C_{ij} = q_i q_j / r_{ij}$ می‌گردد، حاصل می‌شود. در حالی‌که در ماتریس کولن معرفی شده در بالا هم‌پوشانی توزیع‌های بار دو اتم i و j از طریق شعاع‌های اتمی آنها یعنی α_i و α_j لحاظ می‌شود. در مقایسه با مرجع8 که هم‌پوشانی اوربیتال‌ها را مورد استفاده قرار می‌دهد، توصیف‌گر کولنی بر اساس هم‌پوشانی توزیع‌های گاؤسی‌شکل از بارهای اتمی ساخته شده است و لذا بین اتم‌ها با بارهای والانس متفاوت تمییز قائل می‌شود. همچنین توجه کنید که در مرجع 8 یک ساختار به‌طور کلی توصیف می‌شود درحالی‌که توصیف‌گر جدید ما هر اتم در ساختار را توصیف می‌کند.

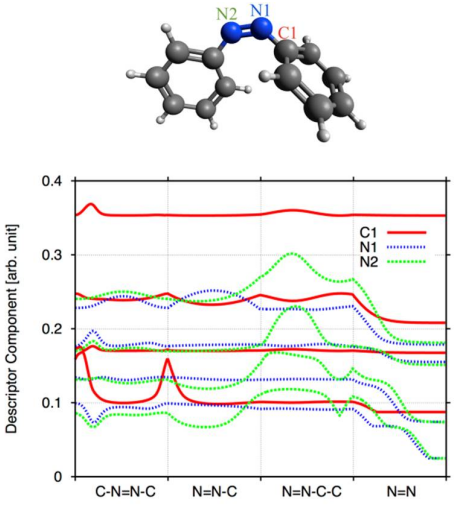
نتایج و بحث

با توجه به‌کارکردی که از توصیف‌گر انتظار داریم برای نشان دادن کیفیت و کارایی آن آزمایش زیر را انجام می‌دهیم. ابتدا باید دید که بردار توصیف‌گر، اتم‌هایی را که وضعیت پیرامونی متفاوتی دارند چگونه از یکدیگر تمییز می‌دهد. سپس با اعمال تغییرات هندسی به‌ساختار اتمی تحول القا شده در مؤلفه‌های بردار توصیف‌گر اتم‌هایی که لازم است این تغییر را حس کنند دنبال می‌کنیم تا مطمئن شویم که توصیف‌گر به‌اندازهٔ کافی به‌این تغییرات حساس است. البته می‌توان برای نمایش این تغییرات ملاک‌های کمّی هم تعریف کرد که البته تعریف معیار یکتا نیست و بحث مفصل در مورد آن از حوصلهٔ این مقاله خارج است. لذا در اینجا به‌مشاهدهٔ کیفی این تغییرات در مورد یک مولکول نمونه بسنده می‌کنیم و در عوض ارزیابی کمّی را بعداً در مورد پیش‌بینی بار الکتریکی انجام خواهیم داد. برای این منظور مولکول آزوبنزن[1] را که از اتصال دو حلقه فنیلی با یک پیوند دوگانه N=N ساخته می‌شود (شکل1) مورد آزمایش قرار می‌دهیم. چهار نوع تغییر شکل به‌ترتیب زیر به‌آن اعمال می‌کنیم:

1. تغییر زاویهٔ دوسطحی[2] C-N=N-C 180^o (پیچش حلقهٔ راست حول محور N=N)
2. تغییر زاویهٔ پیوند N-N-C 180^o
3. تغییر زاویهٔ دوسطحی N=N-C-C 180^o (پیچش حلقهٔ راست حول محور C-N)
4. آنگسترووم افزایش فاصلهٔ N=N 2/5

پاسخ چهار مؤلفهٔ توصیف‌گر کولنی برای دو اتم نیتروژن و یک اتم کربن به‌این تحولات هندسی نشان می‌دهد که مؤلفه‌های بردار به‌طور مؤثر اتم‌های کربن و نیتروژن را از یکدیگر تمییز می‌دهند. حتی توصیف‌گرهای دو نیتروژن که محیط پیرامونشان به‌دلیل هم‌صفحه نبودن حلقه‌ها اندکی متفاوت است از یکدیگر تفکیک شده‌اند. توجه کنید که زاویهٔ دوسطحی یک کمیت چهارجسمی است و درک تغییرات آن توسط توصیف‌گر ما که براساس فواصل بین اتمی (کمیت دوجسمی) ساخته شده است نشان‌دهنده مؤثر بودن همهٔ درایه‌های ماتریس در بردار توصیف‌گر است. نکتهٔ قابل توجه دیگر میزان حساسیت توصیف‌گر یک اتم به‌یک تغییر ساختاری است. از دو قسمت آخر نمودار می‌توان دریافت که شدت این حساسیت به‌نزدیکی یا دوری آن اتم تا محل اعمال تغییر وابسته است.

[1] Azobenzene
[2] Dihedral angle



شکل1. نمای طرح‌واره مولکول آزوبنزن و نمودار تحول مؤلفه های بردار توصیف‌گر اتمهای C1 و N1 و N2 در پاسخ به چهار مرحله تغییرات هندسی در مولکول: پیچش 180 درجه حول محور N=N، تغییر 180 درجه ای زاویهٔ N-N-C، پیچش 180 درجه حول محور N-C و افزایش 2/5 آنگستورمی فاصلهٔ بین دو نیتروژن (متن را ببینید).

توجه کنید که در اینجا تعمداً مولکولی که دارای تعداد کمی درجات آزادی باشد را مثال زده‌ایم تا بتوان اثر هر یک از آنها را جداگانه بررسی کرد. در عین حال دقت شده است که این مولکول دارای تنوع درجات آزادی باشد: طول پیوند، زاویه و زاویهٔ دووجهی (شکل1). درجات آزادی در هر سیستم دیگری قاعدتاً یکی از همین انواع است چرا که مبنای کار توصیف‌گر معرفی شده موضعی بودن است و آثار دوربرد ناشی از بزرگ بودن سیستم تأثیری در کار توصیف‌گر نخواهد داشت. هزینهٔ محاسباتی تعیین توصیف‌گر متناسب با تعداد اتم‌ها و شعاع قطع اطراف اتم‌هاست.

از آنجا که هدف نهایی طراحی توصیف‌گر استفاده از آن برای افزایش کارایی فرآیند یادگیری ماشین است، نمونه‌ای از این کاربردها در ادامه ارائه می‌شود. در این مثال، بردارهای توصیف‌گر به‌عنوان ورودی به‌ماشین داده می‌شود تا بارهای اتمی مولکول را پیش بینی کند. ما از روش KRR[1] که یک تکنیک استاندارد یادگیری ماشین است [12] استفاده می‌کنیم که در آن بر مبنای میزان شباهت به‌داده‌های مرجع، ورودی برداری $\boldsymbol{x}$ (توصیف‌گر اتمی) به‌خروجی نرده‌ای q (بار اتم) تصویر می‌شود:

$$q^{KRR}(\boldsymbol{x}) = \sum_{i=1}^{N_T} \alpha_i e^{\frac{\|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}_i\|^2}{-2\sigma^2}}$$

ضرایب α_i با کمینه کردن تابع هزینه

$$\mathcal{L}(\{\alpha_i\}) = \sum_{i=1}^{N_T} |q^{KRR}(\boldsymbol{x}_i) - q_i|^2 + \lambda \sum_{i,j}^{N_T} \alpha_i \alpha_j \, e^{\frac{\|\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j\|^2}{-2\sigma^2}}$$

تعیین می‌شوند. جملهٔ اول هزینه در واقع خطای کل پیش‌بینی بار برای N_T دادهٔ مرجع موجود در مجموعهٔ آموزشی $\{\boldsymbol{x}_i, q_i\}$ است. انگیزهٔ افزودن جملهٔ دوم به‌تابع هزینه جلوگیری از بزرگ شدن ضرایب (که منجر به بیش-برازش[2] خواهد شد) است. [12] دو هایپرپارامتر λ و σ طوری تنظیم می‌شوند که خطای پیش‌بینی برای مجموعهٔ جدیدی از داده‌ها که در مرحلهٔ آموزش به‌کار نرفته‌اند کمینه شود (این کار با اعتبارسنجی که در ادامه جزئیات بیشتری در مورد آن بیان خواهد شد انجام می‌شود). پس از این فرآیند که آموزش ماشین نامیده می‌شود، ماشین آمادهٔ استفاده است. در آزمایش زیر دقت ماشین در پیش‌بینی بار اتمی را به‌طور کمّی می‌سنجیم.

[1] Kernel Ridge Regression
[2] overfitting

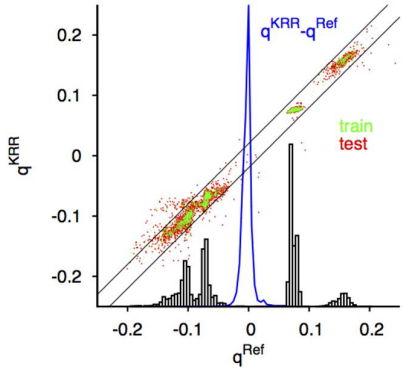
برای تولید داده‌ها آزمایشی ترتیب داده‌ایم که در آن مولکول آزوبنزن در یک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در دمای ثابت 800 کلوین جنب و جوش می‌کند و پیکربندی‌های متفاوتی را تجربه می‌کند. در این حین برای پیکربندی‌های نمونه بارهای اتمی تعیین می‌شود. دینامیک مولکولی و محاسبات اصول اولیه در تقریب چگالی موضعی[1] و با نرم افزار +DFTB انجام می‌شود. [13] در این نرم‌افزار، تقریبی از نظریهٔ تابعی چگالی پیاده‌سازی شده است که در آن چگالی الکترون برحسب بارهای اتمی بسط داده می‌شود [14]. به‌این ترتیب قسمتی از محاسبات را می‌توان از قبل انجام داد و بعداً به‌صورت پارامتر استفاده کرد. این ویژگی به‌محاسبات سرعت بسیار بالایی می‌دهد. ما مجموعهٔ پارامترهای مولکول‌های آلی [15] را به‌کار می‌بریم. با حل معادلهٔ شرودینگر که در پایهٔ اوربیتال‌های گاؤسی بیان شده است، بارهای اتم‌ها در یک حلقهٔ خودسازگار تعیین می‌شوند تا کمینهٔ انرژی سیستم حاصل شود. یادآوری می‌کنیم که هدف این قسمت از کار صرفاً نمایش کارآیی توصیف‌گر کولنی معرفی شده برای تخمین بارهای اتمی است. اصولاً با هر روش محاسباتی اصول اولیه‌ای (مثلاً با تصویر کردن تابع موج بر اوربیتال‌های اتمی) یافتن بارهای اتمی امکان‌پذیر است. یکی از عوامل تعیین کننده در موفقیت یادگیری تنوع کافی در مجموعهٔ داده آموزش است. به‌عبارت دیگر باید نمونه‌برداری از همهٔ فضای پیکربندی انجام شود. برای آنکه مطمئن شویم در 500 پیکربندی نمونه‌برداری شده در این مرحله، نمونه‌های تکراری یا شبیه به‌هم وجود ندارد از مقایسهٔ بردارهای توصیف‌گر استفاده می‌کنیم. (مرجع8 به‌طور مفصل شیوهٔ تشخیص یکسان یا متفاوت بودن پیکربندی‌های یک مولکول را شرح می‌دهد). داشتن طول مناسب بردار توصیف‌گر عامل مهم دیگری در بالابردن کارآیی ماشین است. معمولاً با مقایسهٔ خطاها می‌توان به‌سادگی طول مناسبی برای این بردار یافت طوری‌که پیرامون اتم‌ها را با دقت کافی توصیف کند و در عین حال هزینهٔ محاسباتی را در حد معقولی پایین نگه دارد. این طور پیداکردن هایپرپارامترها با آزمون و خطا یک ویژگی کلی در همهٔ رهیافت‌های یادگیری ماشین است. ما در این کار بردار توصیف‌گر کولنی 5 بعدی را مناسب یافتیم.

از 500 پیکربندی مولکول 24 اتمی حاضر در مجموع 12000 زوج توصیف‌گر-بار اتمی (نمونه) به‌دست می‌آید. این مجموعهٔ نمونه به‌طور تصادفی به‌سه دسته و با نسبت 3:1:6 تقسیم می‌شود. دستهٔ اول که دارای N_T =3600 نمونه است برای آموزش و دستهٔ 1200 تایی برای اعتبارسنجی متقابل[2] به‌خدمت گرفته می‌شود. به‌عبارت دقیقتر، ماشین با نمونه‌های دستهٔ اول آموزش داده می‌شود و سپس خطای پیش‌بینی بار اتمی برای نمونه‌های دستهٔ دیگر محاسبه می‌شود. با پیمایش فضای دوبعدی هایپرپارامتری این کار بارها تکرار می‌شود و بهترین نتایج (یعنی خطای جذر میانگین مربعات[3] حدود 0/00015e و بزرگترین مقدار خطا کمتر از 0/07e، که $e = 1.6 \times 10^{-19}C$ بار بنیادی است) به‌ازای $\lambda = 10^{-3}$ و $\sigma^2 = 10^{-1}$ حاصل می‌شود. دستهٔ سوم شامل 7200 نمونه برای آزمون نهایی و گزارش نتایج زیر کنار گذاشته شده و در هیچ یک از مراحل آموزش استفاده نمی‌شود. توجه کنید که می‌توان زوج‌های گونه‌های اتمی متفاوت را از هم جدا کرده و برای هر گونهٔ اتمی ماشین جداگانه‌ای آموزش داد. اما تجربهٔ ما در مورد مسألهٔ حاضر آن است که یک ماشین واحد برای همهٔ

[1] Local Density Approximation (LDA)
[2] cross-validation
[3] root-mean-square error

گونه‌ها کارآیی بهتری دارد و لذا ما به‌همین روش کار را دنبال می‌کنیم.

شکل 2 نمودار پراکندگی بارهای پیش‌بینی شده با ماشین در مقایسه با بارهای اتمی مرجع (محاسبه شده از اصول اولیه) را نشان می‌دهد. قبل از تحلیل آن، به‌نمودار میله‌ای فراوانی بارهای مرجع توجه کنید که وجود چهار گروه را نشان می‌دهد درحالی‌که فقط سه گونهٔ اتمی (کربن، نیتروژن و هیدروژن) در مولکول وجود دارد. درواقع اتم‌های کربن دو گروه شده‌اند: برخی بار مثبت و برخی دیگر مانند نیتروژن‌ها بار منفی دارند. لکهٔ کوچک حوالی 0/07e متعلق به‌اتم‌های هیدروژن است. توزیع بارها گستره‌ای به‌بزرگی حدود 0/5e را پوشش می‌دهد که نشانهٔ نمونه‌برداری از بخش‌های مختلف فضای پیکربندی است.



شکل 2. پراکندگی بار الکتریکی پیش‌بینی شده (یادگیری ماشین) نسبت به‌مقدار مرجع (اصول اولیه). یکای بار، بار بنیادی e است و دو خط موازی حدود $y = x \pm 0/02$ را مشخص کرده‌اند. فراوانی توزیع بارهای مرجع (نمودار میله‌ای) و فراوانی خطاها $q^{KRR} - q^{Ref}$ برای مقایسه بر روی همان محور افقی نشان داده شده‌اند.

حال به‌خود نمودار پراکندگی توجه می‌کنیم. برای هر چهار دسته، توافق بار پیش‌بینی شده با مقدار مرجع چشم‌گیر و نزدیک به‌ایده‌آل (خط راست نیمساز ربع اول و سوم) است. تعداد نقاط خارج از محدوده‌ای که با دو خط به‌موازات نیمساز و در فاصلهٔ 0/02e از آن مشخص شده بسیار اندک است و از بین هزاران نمونه فقط تعداد انگشت‌شماری از خط نیمساز دورند. هیستوگرام بسیار تیز خطا $q^{KRR}(\boldsymbol{x}_i) - q_i$ به‌روشنی دلالت بر آن دارد اغلب نمونه‌ها باخطای ناچیز پیش‌بینی شده‌اند. به‌علاوه خطای پیش‌بینی برای داده‌های آموزشی و آزمایشی کم و بیش برابر است[1] و برای هر دو مجموعهٔ آموزش و آزمایش همان مقدار خطای اعتبارسنجی متقابل که در بالا گزارش شد (یعنی خطای جذر میانگین مربعات و بزرگترین خطا به‌ترتیب 0/00015e و 0/07e) است. این خطا هم‌مرتبهٔ خطای سیستماتیک روش‌های ابتدا به‌ساکن در محاسبهٔ بار اتمی است (مثلاً همهٔ هیدروژن‌ها در این مولکول تقریباً مشابه‌اند و لذا باید بار تقریباً یکسانی داشته باشند ولی هیستوگرام بارهای مرجع در شکل 2 برای لکهٔ هیدروژن پهنای حدود 0/02e دارد). بر این مبنا می‌توان انتظار داشت که یادگیری ماشین با توصیف‌گر اتمی کولنی می‌تواند جایگزین محاسبات سنگین مبتنی بر اصول اولیه شود تا با دقتی قابل مقایسه با آن، هزینهٔ محاسبات سهم‌های اتمی از بار یا انرژی و ... را به‌شدت کاهش دهد.

خلاصه و نتیجه‌گیری

در این مقاله نمونهٔ جدیدی از توصیف‌گر اتمی مبتنی بر طیف ویژه‌مقادیر ماتریس کولن معرفی شد. ایدهٔ اولیهٔ این توصیف‌گر به‌نظریهٔ گراف در ریاضیات مربوط است. ماتریس مورد استفاده بر مبنای شهود فیزیکی

[1] این برابری نشان دهندهٔ تنظیم مناسب هایپرپارامترها است چرا که اگر بیش‌برازش روی دهد خطا برای داده‌های آموزشی کم و برای داده‌های آزمایشی بزرگ خواهد بود.

براساس برهم‌کنش کولنی تقریبی بین اتم‌ها ساخته می‌شود و گونهٔ اتم‌های همسایهٔ اتم مورد نظر در مقدار داریه‌های ماتریس نقش دارد. لذا این توصیف‌گر برای توصیف پیرامون اتم‌ها در ترکیبات دارای تنوع گونهٔ اتمی به‌خوبی قابل استفاده است. چون تعداد دلخواهی از ویژه‌مقادیر قابل انتخاب است طول این توصیف‌گر بسته به‌نیاز قابل تنظیم است و این آزادی عمل بالایی برای استفاده در کاربردهای مختلف به‌آن می‌بخشد. با آزمایش بر یک مولکول بیست و چهار اتمی که زوایای ساده و دوسطحی قابل تغییری دارد، نشان دادیم که تغییر در هندسهٔ مولکول توسط مؤلفه‌های بردار توصیف‌گر اتم‌های درگیر به‌صورت مؤثری دیده می‌شوند.

نمونه‌ای از کاربرد این ابزار محاسباتی در پیش‌بینی سهم‌های اتمی از بار الکتریکی یا انرژی و مثل آنها در یک سامانهٔ بس‌اتمی است. این طور پیش‌بینی‌ها اگر دقت کافی داشته باشند می‌توانند جای محاسبهٔ مستقیم با روش‌های پرهزینهٔ کلاسیک را بگیرند که این امر معمولاً با استفاده از تکنیک‌های یادگیری ماشین عملی می‌شود. در این مقاله یک مثال از این کاربردها را برای تخمین بارهای اتمی در ترکیب و تحول آن تحت اثر تغییرات ساختار هندسی ارائه دادیم. موفقیت قابل توجه و دقت بالای به‌دست آمده در این مثال به‌طور حیاتی مدیون عملکرد صحیح توصیف‌گر کولنی است. این توصیف‌گر برای کاربرد در سامانه‌های تناوبی و بلورین به‌راحتی قابل تعمیم است.

توضیحات

برنامه‌های کامپیوتری برای محاسبهٔ توصیف‌گر و آزمایش یادگیری ماشین به‌روش KRR به‌زبان فرترن نوشته شده‌اند و به‌همراه راهنمای استفاده و داده‌های نمونهٔ مربوط به‌شکل‌ها برای استفاده در مقاصد پژوهشی دانشگاهی از آدرس اینترنتی زیر در دسترس است: http://comphys.sbu.ac.ir.

مرجع‌ها

[1] J. Carrasquilla, R.G. Melko, Machine learning phases of matter, *Nature Physics* **13.5** (2017) 431. doi.org/10.1038/nphys4035

[2] G. Carleo, M. Troyer, Solving the quantum many-body problem with artificial neural networks. *Science* **355.6325** (2017) 602-606. doi.org/10.1126/science.aag2302

[3] F. Brockherde, et al., Bypassing the Kohn-Sham equations with machine learning, *Nature communications* **8.1** (2017) 872. doi.org/10.1038/s41467-017-00839-3

[4] J. Behler, M. Parrinello., Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces, *Physical review letters* **98.14** (2007) 146401. doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.146401

[5] P. Elliott, K. Burke, M.H. Cohen, A. Wasserman, Partition density-functional theory, *Physical Review A* **82.2** (2010) 024501. doi.org/10.1103/PhysRevA.82.024501

[6] S. Goedecker, Linear scaling electronic structure methods, *Reviews of Modern Physics* **71.4** (1999) 1085. doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1085

[7] S.A. Ghasemi, A. Hofstetter, S. Saha, S. Goedecker, Interatomic potentials for ionic systems with density functional accuracy based on charge densities obtained by a neural network, *Physical Review B* **92.4** (2015) 045131. doi.org/10.1103/PhysRevB.92.045131

[8] A. Sadeghi, S.A. Ghasemi, B. Schaefer, S. Mohr, M.A. Lill, S. Goedecker, Metrics for measuring distances in configuration spaces, *The Journal of chemical physics* **139**, (2013) 184118. doi.org/10.1063/1.4828704

[9] L. Zhu, M. Amsler, T. Fuhrer, B. Schaefer, S. Faraji, S. Rostami, S.A. Ghasemi, A. Sadeghi, M.Grauzinyte, C. Wolverton, S. Goedecker, A fingerprint based metric for measuring similarities of crystalline structures, *The Journal of chemical physics* **144**, (2016) 034203. doi.org/10.1063/1.4940026

[10] F. Pietrucci, W. Andreoni, Graph theory meets ab initio molecular dynamics: atomic structures and transformations at the nanoscale, *Physical review letters* **107**, (2011) 085504. doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.085504

[11] M. Rupp, A. Tkatchenko, K.R. Müller, O.A.V. Lilienfeld, Fast and accurate modeling of molecular atomization energies with machine learning, *Physical review letters* **108**, (2012): 058301. doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.058301

[12] K. Vu, J.C. Snyder, L. Li, M. Rupp, B.F. Chen, T. Khelif, K.R. Müller, K. Burke, Understanding kernel ridge regression: Common behaviors from simple functions to density functional, *International Journal of Quantum Chemistry* **115** (2015) 1115-1128. doi.org/10.1002/qua.24939

[13] B. Aradi, B. Hourahine, Th. Frauenheim, DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method, *The Journal of Physical Chemistry A* ***111*** (2007) 5678. doi.org/10.1021/jp070186p

[14] م. مسجدی، ز. محمدی، م. اعلایی، ا. عبدالحسینی سارسری، ت. نیهاس، اثر اندازه بر طیف اپتیکی نانومولکول‌های رنگدانه‌ای کومارین با استفاده از رهیافت‌های تابعی چگالی تنگابست وابسته به‌زمان و تابعی چگالی وابسته به‌زمان فوق سریع، *پژوهش سیستم‌های بس‌ذره‌ای* **6** (1395) 31-15. doi.org/10.22055/jrmbs.2016.12449

[14] I. Abdolhosseini Sarsari, T. Niehaus, Size effect on optical spectrum of coumarin nano molecule dyes via TD-DFTB and turbo-TDDFT approaches, *Journal of Research on Many-body Systems* ***6*** (2016) 5-31. doi.org/10.22055/jrmbs.2016.12449

[15] V.Q. Vuong, J. Akkarapattiakal Kuriappan, M. Kubillus, J.J. Kranz, T. Mast, T.A. Niehaus, S. Irle, M. Elstner: Parametrization and benchmark of long-range corrected DFTB2 for organic molecules, *Journal of Chemical Theory and Computation* **14** (2017) 115-125. doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00947