arXiv:2303.03748v1 [cs.CE] 7 Mar 2023

通过可解释机器学习方法计算生成焓：以镧系正磷酸盐固溶体为例*

Edoardo Di Napoli†、Xinzhe Wu‡、Thomas Bornhake§、和 Piotr M. Kowalski¶

摘要。 过去十年间，机器与深度学习（MDL）方法在凝聚态物理中的应用迅速增长，所解决的问题数量和所采用的方法种类均大幅增加。各种不同的 MDL 方法已应用于许多领域，范围涵盖材料性质预测、密度泛函理论势能及原子间力场的计算。在许多情况下，最终得到的是一种代理模型，它能够给出颇有希望的预测值，却无法揭示其成功背后的内在机制。另一方面，实际研究者通常希望获得可解释的答案，以清楚洞察支配物理现象的机制。本文提出一种方案，将多种传统机器学习方法进行精妙组合，从而建立一个可解释模型，明确给出所关注材料性质的函数表达式。我们通过推导出一种新的高精度表达式，描述镧系正磷酸盐固溶体的形成焓，展示了该方法论的有效性。

关键词。 可解释学习、焓、最小绝对收缩和选择算子、岭回归、稀疏化、固溶 -
体。

MSC 分类代码。 68T05、62J07、

1. 引言。 近年来，现有机器学习（ML）方法在包括材料科学和量子化学在内的许多科学计算领域中的作用迅速扩大 [20, 28, 36]。与此同时，新的革命性方法和算法不断涌现，拓展了现有最先进技术的适用范围 [17, 3]。这一趋势引发了人们对通用机器学习应用的高度关注，进而使科学界面临这样的难题：既要开发精细化工具，又要评估这些工具应用于特定问题时的实用性 [40]。当目标是构建一种可解释的学习方法 [29] ，并将领域知识融入最终模型 [39]时，对其有效性的评估尤为重要。

近年来，人们提出了多种机器学习方法，用于预测若干类材料的生成焓 [34, 6, 37]。尽管这些方法取得了进展，但没有一种方法能够提供完全可解释的模型，输出一个建立在现有知识基础上的数学表达式，并通过添加统计推断得到的额外项来改进该表达式。

在本文中，我们提出了一种分三步的方法，利用传统机器学习工具构建科学上一致且可解释的方法 [29]。首先，我们提出采用核岭回归 [11] 方法，评估在多个不同核函数中，哪一种能够提供最可靠且透明的方法。其次，我们对模型进行事后解释，并对其进行逆向工程 ，以找出模型中与恢复

*提交给编辑：日期。

†J¨ulich 超级计算中心（JSC），于利希研究中心¨ulich 有限公司，J¨ulich，德国（e.di.napoli@fz-juelich.de）。‖

‡J¨ulich 超级计算中心（JSC），于利希研究中心¨ulich 有限公司，J¨ulich，德国。§物理系，亚琛工业大学，德国亚琛。

¶能源与气候研究所（IEK-13），于利希研究中心¨ulich 有限公司，J¨ulich，德国。#

目标属性的完全可解释数学表达式最相关的系数。最后，我们通过约束输入变量的组合方式，融入领域特定知识，强制确保科学一致性。最终得到一个数学表达式，将目标属性与输入变量联系起来，形成一种函数依赖关系；该表达式不仅复现了已知结果，还增加了其他项，从而显著提高了最终表达式的准确性。

我们的方法论在一定程度上受到 Ghiringhelli 等人工作的启发。 [9, 8]该工作采用最小绝对收缩与选择算子(LASSO) [32]，并结合他们称为 LASSO 的稀疏化过程 $+\ell_0$ ，以学习给定目标属性最相关的描述符。在本工作中，我们通过利用来自算法模型（对最佳核函数的评估）和领域知识整合（以确保科学一致性）的知识来约束先验的函数形式，从而超越了他们的方法。为验证我们方法的可行性，我们将其应用于计算镧系正磷酸盐固溶体（$Ln\mathrm{PO}_4$）的过剩生成焓（混合焓）这一具体问题。我们研究了由两种不同镧系阳离子构成的二元固溶体的混合焓的函数依赖关系（Ln），并考虑了这些材料形成的两种不同相：独居石和磷钇矿 [14]。

1.1. 固溶体形成的过剩焓。独居石是一种含有稀土元素的磷酸盐矿物。其中，镧系元素磷酸盐（$Ln\mathrm{PO}_4$）分布最广。这些磷酸盐中， $Ln =$ La.....Tb 形成独居石型结构，较重的镧系元素则形成磷钇矿型（锆石）结构[5, 24, 22, 33]。合成的（独居石型）陶瓷固体基质可用于固化长寿命放射性核素，例如以合成岩形式存在的次锕系元素（Np、Am、Cm）或 Pu [7, 35, 19]，这是其潜在用途之一。然而，在将这些陶瓷用于核废物管理之前，必须充分表征并了解其物理和化学性质，尤其是其热力学参数。

当两个或多个阳离子占据同一晶体学位点并进入固体母体基质时，就会形成固溶体。溶质固相中的原子进入溶剂固体母相时，整个过程可视为一种杂质包容现象 [10, 27]。本文考察单一相（独居石或磷钇矿）中两种阳离子的组合。然而，实际中，当较轻的镧系元素（以独居石为稳定结构）与较重的镧系元素（以磷钇矿为稳定结构）混合时，形成的固溶体具有较宽的不混溶间隙；也就是说，在较宽的固溶体范围内，该固溶体在热力学上不稳定，并存在由不同固溶体端元（溶质和溶剂）构成的稳定相。在这种情况下，单相固溶体的混合焓是描述独居石-磷钇矿体系等两相体系的关键因素 [21, 14]。

单相溶液能否保持稳定，取决于混合过剩焓 [10, 18]。后者定义为混合化合物的生成焓与固溶体端元的生成焓之差，可通过实验测量 [38] ，也可通过计算准确得出 [2, 31, 1]。独居石型等单相固溶体与对称固溶体十分相似，因此可用简单模型进行良好描述， $H^E = m(1-m)W$，其中W 为 Margules 相互作用参数， m 为固溶体比例 [26, 18]。通过系统的基于密度泛函理论的计算发现 [16] ，对于独居石型固溶体，Margules 相互作用参数 W 是杨氏模量 Y、晶胞体积 V以及固溶体端元（固体和溶质）之间晶胞体积差的函数，

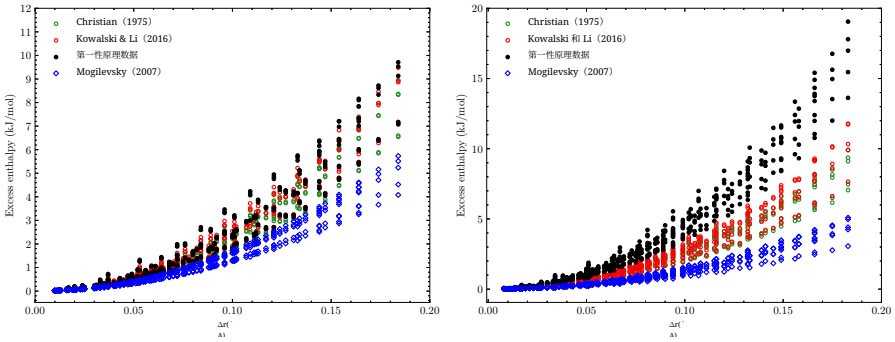
记为 ΔV，即 [13]

$$W \sim \frac{0.154Y}{V}\Delta V^2 \sim \frac{Y}{6V}\Delta V^2. \tag{1.1}$$

混合超额形成与物理参数之间的关系一直是众多研究讨论的主题 [21, 18, 16]。其中，混合阳离子的离子半径常被用作主要判别参数[21]。然而，这种选择使混合的热力学参数仅在很大程度上取决于材料本身。因此，独居石型和磷钇矿型固溶体的混合过剩焓与 $\Delta R/R$ 的关系非常相似（见 [21]图 6）。

在图1 中，我们展示了现有模型如何描述本研究所用数据中过剩焓对物理参数的函数依赖关系。图（a）显示了独居石的情况，其中 [16, 4] 的模型对数据的拟合相当合理。部分原因是这两个模型都将端元体积之差作为参数变量，而 [21] 的模型则使用离子半径之差。

磷钇矿型固溶体的情况则截然不同（图1中的图（b））。在这里， [4] 和 [16] 的模型给出的预测值与第一性原理数据相差 $\sim$ 2倍。这表明 Margules 参数中可能还存在一个未计入的项，该项对于磷钇矿型固溶体可能相当重要，但对于独居石型固溶体则影响较小。



（a）独居石　　（b）磷钇矿

图 1：通过从头算 以及 [4], [16] 和 [21]的模型计算得到的独居石型和磷钇矿型固溶体的混合过剩焓

结合从头算 和量热研究， [23] 表明从头算 数据本身不足以约束 Margules 参数 W的取值，而要精确模拟固溶体的稳定性，理解 W 对所选物理参数的依赖关系至关重要。因此，对这类固溶体的过剩焓进行研究，非常适合用于检验我们所设计的可解释机器学习方法论。

2. 方法论与学习算法。在预测材料属性时，需要一组整理后的训练数据，并将其组织为输入变量 $\boldsymbol{x}$ 和目标属性

y。输入变量需要用若干独立描述符来表示，这些描述符在已知的数学对称性和物理对称性下保持不变，而确定它们通常需要大量领域专业知识。在本研究中，输入变量由构成固溶体的元素属性表示（例如电子轨道、核电荷等），目标属性则为溶液形成过剩焓。

2.1. 元素属性与描述符。 正如其他研究中所提到的[9, 37, 34]，根据溶解过程的物理原理，与电子轨道和原子核相关的属性预计在决定形成焓数值时占据最重要的权重。此外，我们数据集中包含的所有固溶体都具有相同的磷酸根（PO_4）。因此，不考虑该基团中原子元素的属性。根据在线数据库 http://www.knowledgedoor.com/，我们在表 2 中列出了一组有意义的元素属性（元素） ϵ_k，这些属性适用于每一种镧系元素。

Name	符号	Unit
原子序数	Z	-
原子质量	m	[u]
配位数为 8、9 时的离子半径	R^8, R^9	[Å]
电离势 +2, +3	IP^{2+}, IP^{3+}	[eV]
鲍林电负性	χ	-
$LnPO_4$的杨氏模量	Y	[GPa]
有效核电荷	Z_{eff}	-
宏观密度	ρ	[g/cm^3]
$LnPO_4$的体积	V	[Å^3]

表1：元素属性及其物理单位列表

这些元素可以排列成一个抽象向量 $\boldsymbol{\epsilon} = (\epsilon_1, \epsilon_2, ...)^\mathsf{T} = (Z, m, R^8, R^9, IP^{2+}, IP^{3+}, ...)^\mathsf{T}$。每种镧系元素 $L_i \in$ (La、Ce、Pr .....) 都对应一个这样的向量。我们利用元素构建描述符。由于我们研究的是由两种镧系元素构成的固溶体，因此我们的描述符 $x_k[\epsilon_k(L_i)\ \epsilon_k(L_j)\ m_i, m_j]$ 是两个不同镧系元素的元素与其混合比的函数m_i。纳入 m_is 是区分不同溶液比例所必需的。无论如何定义描述符，它都应在镧系元素和混合比同时置换时保持不变。注意到 $m_i + m_j = 1$，我们实际上只需使用一个混合比 $m = m_i$，因此 $m_j = 1 - m$。

置换不变性可表示为

$$x_k[\epsilon_k(L_i), \epsilon_k(L_j), m] = x_k[\epsilon_k(L_j), \epsilon_k(L_i), 1 - m]$$

描述符 x 随混合比显著变化，这一点很重要。此外，我们应纳入能够捕捉某些过程的描述符，因为在这些过程中，焓强烈取决于含量最高的镧系元素。最后但同样重要的是，描述符必须是元素的齐次函数，且不能混合具有不同物理单位的元素（除非涉及换算常数）。基于以上原因，我们为每种元素 $x^{(1)}$、$x^{(2)}$ 和 $x^{(3)}$选取了三类描述符，如表2所列，并针对每种元素 ϵ_k 以及每一对镧系元素（L_i, L_j）进行选取。

表2：取决于镧系元素对（L_i，L_j）、元素 ϵ_k 和混合比 m 的描述符类型。

Name	描述符
加权平均值	$x_k^{(1)} = m\epsilon_k\ (L_i)\ +\ (1-m)\ \epsilon_k\ (L_j)$
二次加权平均值	$x_k^{(2)} = \frac{m^2\epsilon_k(L_i)+(1-m)^2\epsilon_k(L_j)}{m^2+(1-m)^2}$
绝对差	$x_k^{(3)} = \lvert\epsilon_k(L_i) - \epsilon_k(L_j)\rvert$

请注意，二次加权平均值并非对元素的实际值 ϵ_k 进行二次运算，而是对混合比 m进行二次运算。这意味着描述符$x^{(2)}$ 将显著偏向含量较高的镧系元素所对应的元素值。对于每一组镧系元素对，十种元素 ϵ_k 被整理成一个描述符向量 $\boldsymbol{x}$，总共由三十个描述符组成。

$$\boldsymbol{x}(L_i, L_j, m) = \begin{bmatrix} x_1^{(1)}[\epsilon_1(L_i), \epsilon_1(L_j), m] \\ x_1^{(2)}[\epsilon_1(L_i), \epsilon_1(L_j), m] \\ x_1^{(3)}[\epsilon_1(L_i), \epsilon_1(L_j), m] \\ x_2^{(1)}[\epsilon_2(L_i), \epsilon_2(L_j), m] \\ \vdots \end{bmatrix}$$

每个大小为 $d = 30$ 的向量 $\boldsymbol{x} \in \mathcal{X}$ 构成学习算法的输入变量。目标值 y 是过剩生成焓 H^E。对于每一种镧系元素对的选择（L_i，L_j）以及混合比 m 的选择，我们都有一个数据点（$\boldsymbol{x}$，y）。所有数据点共同构成一个包含 N 个数据点的数据集。在本节末尾，我们将看到这一组数据点是如何生成的。

2.2. 学习算法。由于我们数据集中的数据点同时具有输入值和目标值，因此我们采用一种常见的监督式学习算法：核岭回归（KRR）[11]。核岭回归是一种非线性回归算法，带有正则化项（名称中的"岭"即源于此），其性质类似于广为人知的支持向量机算法。

简单线性回归算法旨在求出函数 $f(\boldsymbol{z}) = \langle\boldsymbol{\beta}, \boldsymbol{z}\rangle$ 的未知系数$\boldsymbol{\beta}$，使误差 $E[f(\boldsymbol{z}) - y]$（也称为损失函数）在整个数据集上最小。为减轻数据过拟合，通常会加入一个正则化项。在岭回归中，正则化相当于在最小化问题中加入一个惩罚项。选择平方误差作为损失函数后，可得到以下最小化问题

$$\arg\min_{\boldsymbol{\beta}\in\mathbb{R}^d} \sum_i (\langle\boldsymbol{\beta}, \boldsymbol{x}_i\rangle - y_i)^2 + \lambda\|\boldsymbol{\beta}\|_2^2 \tag{2.1}$$

通过引入一个将输入空间 $\mathcal{X}$ 映射到特征空间 $\mathcal{H}$的函数 $\boldsymbol{z} \to \phi(\boldsymbol{z})$，核函数的使用将线性回归推广到了非线性回归（参见 [30]中的教学性介绍）。在此背景下，核函数是特征空间 k中的一个内积 $\boldsymbol{x}_i,\ \boldsymbol{x}_j = \langle\phi(\boldsymbol{x}_i)\ \phi(\boldsymbol{x}_j)\rangle$。使用核函数的优势在于，函数$f(\boldsymbol{z}) = \sum_i \alpha_i k(\boldsymbol{x}_i,\ \boldsymbol{z})$不再表示为输入空间 d维度上的求和，而是表示为构成训练集的数据 N 数量上的求和。

在此设定下，需要求解的最小化问题变为

$$\arg\min_{\boldsymbol{\alpha}\in\mathbb{R}^N} \sum_i^N (f(\boldsymbol{x}_i) - y_i)^2 + \lambda \|f\|^2_{\mathcal{H}}.$$

在实际应用中，核函数表示为特征空间中训练数据集各点之间内积构成的矩阵 $k(\boldsymbol{x}_i, \boldsymbol{x}_j) = K_{ij}$。最终，最小化问题的解可由以下线性方程表示：

$$\boldsymbol{\alpha} = (\boldsymbol{K} + \lambda \mathbf{1}_N)^{-1} \boldsymbol{y}, \tag{2.2}$$

其中， $\boldsymbol{\alpha} \in \mathbb{R}^N$ 是包含已学习信息的向量。

几乎所有机器学习方法都无法开箱即用，而是包含若干需要设定的参数。对于核岭回归，需要根据当前数据集和所选核函数，通过参数 λ 调整正则化程度。此外，几乎每种核函数都有一些也必须调整的额外参数。这些可调参数统称为超参数。

给定一个核函数，尽管其值描述的是特征空间中的内积，仍可在输入空间中进行计算。本研究对同一数据集采用了三种不同的核函数：多项式核、高斯核和拉普拉斯核，它们分别基于内积、 ℓ_2-范数和 ℓ_1-范数

$$k(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{z}) = (\langle \boldsymbol{x}, \boldsymbol{z} \rangle + c)^p \tag{2.3}$$

$$k(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{z}) = \exp\left(-\frac{||\boldsymbol{x} - \boldsymbol{z}||_2^2}{2\sigma^2}\right) \tag{2.4}$$

$$k(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{z}) = \exp\left(-\frac{||\boldsymbol{x} - \boldsymbol{z}||_1}{\sigma}\right). \tag{2.5}$$

实际计算 $\boldsymbol{\alpha}$ 归结为求解一个正定数值线性方程组 $A\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{y}$。一旦计算出 $\boldsymbol{\alpha}$ ，就可以用它为任意新的数据点计算预测值， $\hat{y} = \sum_i \alpha_i k(\boldsymbol{x}_i, \hat{\boldsymbol{x}})$。为了进行验证，此类预测结果通常以散点图的形式呈现，其中预测值和计算得到的目标值分别绘制在 x 和 y轴上（例如，见图2中的图）。

拉普拉斯核和高斯核是核岭回归中迄今最常用的核函数，因为它们能提供最有效的映射：它们将几乎无限多个函数用作统计模型的先验。其缺点是，我们无法恢复显式的函数形式，来表示目标值与输入变量之间的关系。因此，我们还纳入了多项式核，因为它们原则上可以反演，从而得到以描述符表示的系数 $\boldsymbol{\alpha}$ 的函数表达式。若能通过统计推断得到这样的函数表达式，我们便能超越对新固溶体目标值的预测，进一步了解哪些描述符更为重要，以及哪些描述符对确定目标值的贡献最大。

在这个意义上，与高斯核或拉普拉斯核的误差最接近的多项式核，将为我们应在先验中纳入的多项式函数阶数提供线索。借助这些信息，我们可以手动构建

原始描述符的数千个候选函数 $\boldsymbol{x_i^{(t)}}$，这些函数能够忠实地表示底层代理空间。在我们的应用中，我们将这些候选函数记为 $\boldsymbol{v} = [\boldsymbol{v_1};\ \boldsymbol{v_2};\ \cdots;\ \boldsymbol{v_M}]$，其中 M的取值范围可以从 $\mathcal{O}$（10^3）到 $\mathcal{O}$（10^4）。随后，我们采用稀疏化技术，即通过迫使统计模型中的尽可能多的系数变为零，从 $\boldsymbol{v_k}$ 中找出最相关的函数。在第3.1节中，我们以 KRR 结果为依据，展示每个不同的 $\boldsymbol{v_k}$ 如何由原始描述符的低阶 p 多项式函数构建而成。

稀疏化的目标是从 $\boldsymbol{v_k}$中找出对目标值贡献最大的最相关项。此外，相关项的数量也应当可控。一种可直接采用的稀疏化技术是将 LASSO [32] 方法与 ℓ_0 正则化结合起来。这种组合能够将 LASSO回归的系数稀疏化为一个较小且确定的数量。需要求解的最小化问题如下：

$$\arg\min_{\boldsymbol{\gamma}\in\mathbb{R}^M} \sum_i^N (\langle \boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{v}_i\rangle - y_i)^2 + \hat{\lambda}\|\boldsymbol{\gamma}\|_0. \tag{2.6}$$

在此公式中，系数向量 $\boldsymbol{\gamma}$ 的 ℓ_0-范数定义为

$$\|\boldsymbol{\gamma}\|_0 = \#\{j : \gamma_j \neq 0\}, \quad j = 1, \ldots, M \tag{2.7}$$

表示 $\boldsymbol{\gamma}$ 向量中非零元素的数量。若向量 $\boldsymbol{\gamma} \in \mathbb{R}^M$满足 $\|\boldsymbol{\gamma}\|_0 \leq \kappa$，则称其为 κ-稀疏向量。

虽然 LASSO+ℓ_0 正是我们想要求解的问题，但它有一个显著缺点：该最小化问题不是凸的。这会导致一个“NP-hard 问题” [1]，当 M 很大时，该问题无法求解。因此，LASSO+ℓ_0 不能直接用于对候选函数 $\boldsymbol{v}$进行稀疏化。为了在系数向量的凸性与稀疏性之间取得折衷，我们首先使用带有曼哈顿 ℓ_1-范数正则化 $\lambda\|\boldsymbol{\gamma}\|_1$ 的 LASSO（本文中的 LASSO+ℓ_1）进行初步特征选择，进而实现 $\boldsymbol{v}$ [8]的稀疏化。

$$\arg\min_{\boldsymbol{\gamma}\in\mathbb{R}^M} \sum_i^N (\langle \boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{v}_i\rangle - y_i)^2 + \hat{\lambda}\|\boldsymbol{\gamma}\|_1. \tag{2.8}$$

后一个优化问题是凸的，这也有助于实现稀疏性。在公式（2.8）中，$\lambda > 0$ 是用于控制系数向量 $\boldsymbol{v}$稀疏性的惩罚参数：λ 越大，ℓ_1范数 $\|\boldsymbol{\gamma}\|_1$ 就越小，因此稀疏性越高，被消除的候选函数也越多。

在我们的应用中，我们从一个随着 λ 的增加，我们观察到，$\boldsymbol{v}$ 中的大量构造函数会被迅速剔除，从而使曲线快速趋于平坦；即使 λ 取更大的值，曲线也会停滞不变。换言之，采用 ℓ_1-范数的最小化过程将向量 $\boldsymbol{\gamma}$ 约束为至多 κ稀疏，其中在我们的应用中，κ 通常小于20。实际上，我们将由 $\boldsymbol{v}$ 张成的超大特征空间压缩为由 $\boldsymbol{v'}$张成的微小特征空间，其中 $\boldsymbol{v'}$ 是 $\boldsymbol{v}$ 的子集，且其元素数量小于κ。得益于LASSO+ℓ_1所选取的低维特征空间，该方程

[1] NP困难问题是指无法在关于 M 的多项式时间内找到解的问题。

（2.6）LASSO的$+\ell_0$可以通过蛮力方法相当有效地求解。数值结果的更多细节见第3节。

该方法将最小绝对收缩和选择算子与系数向量的稀疏化相结合，最初是在压缩感知 [8], 的背景下发展起来的；压缩感知旨在用尽可能少的自由度重现收集到的数据。与 [8], 不同，我们的方法从核岭回归开始，将描述符 $\boldsymbol{x}_i$ 映射到一个维度大得多但有限的输入空间，在该空间中，新特征$\boldsymbol{v}_i$ 由原始描述符$\boldsymbol{x}_i$的有限个选定函数构成。此外，我们通过调整描述符和特征的初始选择来融入领域知识，以确保其与固溶体物理学的既有认识保持科学一致。使用原始描述符 $\boldsymbol{x}_i$ 时，最小绝对收缩和选择算子$+\ell_1$方法效果不佳，这也证实了调整描述符和特征的必要性。

下一节将看到，三次KRR多项式核得出的统计误差处于最低水平。我们基于这一结果提出一个合理的假设：对于最小绝对收缩和选择算子，最高三次的多项式映射应能找出最有前景的描述符函数 $x_k^{(t)}$ 。随后我们将说明，最小绝对收缩和选择算子进行特征选择 $+\ell_1$ 所得结果表明，应选择一组经过修正的描述符，以确保科学一致性。最后，我们确定所需的函数，这些函数将元素描述符映射为独居石和磷钇矿的过剩焓。

2.3. 数据集生成。 所选学习方法使用的数据集通过 Quantum-ESPRESSO 代码，并采用 [18, 16]的方法计算得到。固溶体采用使用 [41]的程序构建的特殊准随机结构进行建模。所有结构均采用包含 192 个原子（32 个化学式单位）的超胞进行建模。我们采用了 PBEsol交换-相关泛函[25] ，并将 f 电子纳入赝势芯中。已有研究表明，这种设置能够非常准确地预测镧系磷酸盐的结构和热力学参数，包括生成焓 [2, 12, 15, 1]。混合过剩焓和 Margules相互作用参数由混合阳离子结构的总能量与端元总能量加权和（权重根据固溶体组成确定）之间的差值导出。

该数据集包含全部 15 种镧系元素之间的生成混合过剩焓，共有 105 种可能的组合（$\sum_{i=1}^{14} i = 105$）。随后，针对五种不同的混合比对这 105 种组合进行了建模 $m = 0.25$，分别为 0。375、0。50、0。625、0。75，总计得到 525 个数据点。针对两种镧系正磷酸盐相——独居石和磷钇矿——分别生成了两个不同的数据集，它们对应于镧系元素可能具有的两种配位数（见表 1）。下文将针对这些数据的三种不同构型测试我们的模型：仅独居石（525 个数据点）、仅磷钇矿（525 个数据点）以及融合（1050 个数据点）。并非所有这些数据点都用于训练学习模型，其中一部分留作测试和验证。

3. 回归、稀疏化与可解释公式。在确定 $\boldsymbol{\alpha}$ KRR模型的系数之前，第一步是确定相应超参数的最优值。为此，通常将给定的整个数据集分成两部分。 训练数据集（$\boldsymbol{x}_i$、 y_i） $\in \mathcal{T}$用于计算实际的回归系数 $\boldsymbol{\alpha}$ ，这些系数出现在公式（2.2）中。 测试或预测数据集（$\boldsymbol{x}_i'$、y_i'） $\in \mathcal{P}$ 则单独保留，用于评估给定超参数值在预测未见数据 $\hat{\boldsymbol{y}} = \boldsymbol{\alpha}^{\mathsf{T}} \boldsymbol{K}'$方面的质量，其中

$K'_{ij} = k(\boldsymbol{x}_i, \boldsymbol{x}'_j)$。当预测值（即 $\hat{y}_i$）与测试数据集中的已知值（即 y'_i）达到尽可能好的一致性时，即选定这组最优参数。通常使用不同的误差函数来量化预测质量。我们在本文中同样采用的最常见误差函数包括均方误差（MSE）、平均绝对误差（MAE）和最大误差（ME）。

由于可能的超参数取值范围可能跨越数十个数量级，因此，相较于传统的最小化方法，更适合采用能够以网格模式快速扫描整个空间的暴力搜索方法。找到一个近似局部最小值后，再通过局部优化细化超参数的取值。下文不报告超参数搜索结果，因为这是使用机器学习算法时的标准流程。在所有散点图和表格中，均默认所有超参数都已按照上述流程进行了适当优化。

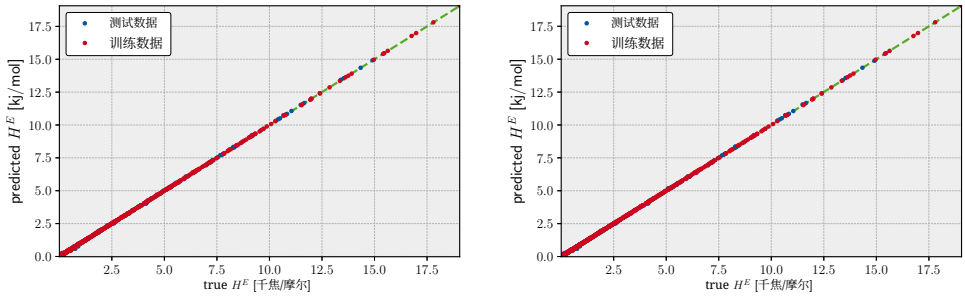


图 2：高斯核（左）和三次多项式核（右）的回归。散点图对应的是一个已训练模型，其超参数已完成拟合。高斯核最佳拟合：$\lambda = 10^{-13.46}$, $\gamma = 10^{-5.90}$，平均绝对误差为 0.0107 kJ/mol。三次多项式核最佳拟合：$\lambda = 10^{4.74}$, $\gamma = 10^{5.79}$, $c = 10^{0.37}$，平均绝对误差为 0.0090 kJ/mol。

3.1. 使用 KRR 预测过剩焓。 在寻找最优超参数时，我们将数据总子集分为两部分，分别为 $\mathcal{T}$和$\mathcal{P}$。$\mathcal{T}$和 $\mathcal{P}$ 的数据量之比为 4 : 1。超参数搜索完成后，我们使用三种不同的核函数，为 KRR 模型拟合训练集 $\mathcal{T}$中的数据。

表 3 报告了在融合 $\mathcal{T}$和 $\mathcal{P}$ 两组数据上，采用三种核函数所得的结果，并列出了三种误差指标（MSA、平均绝对误差、平均误差）（数据集构型为融合构型；另外两种构型也得到了相似结果）。尽管拉普拉斯核在 $\mathcal{T}$集上的误差极低，但在预测数据集 $\mathcal{P}$上的结果并不理想。事实上，任何超参数选择都无法对未见数据进行可靠回归：搜索空间最小化得到的λ 数值在数值上与零无法区分。这是 KRR 使用该核函数时出现过拟合的典型迹象：样本内误差远小于样本外误差。因此，我们舍弃了使用拉普拉斯核的学习模型。

低阶多项式核和高斯核在误差方面呈现出好得多的结果。二次多项式核已经能够很好地拟合数据。其平均绝对误差与三次核的误差仅相差 ≈ 0.01kJ/mol

核函数	对数 λ	对数 γ	对数 c		MAE	MSE	ME
二维多项式	-3.68	3.95	-0.447	$\mathcal{T}$	0.0098	0.0002	0.0917
				$\mathcal{P}$	0.0278	0.0025	0.4714
三维多项式	4.73	5.79	0.368	$\mathcal{T}$	0.0090	0.0001	0.1041
				$\mathcal{P}$	0.0228	0.0011	0.1865
高斯	-13.4	-5.90	-	$\mathcal{T}$	0.0107	0.0002	0.1140
				$\mathcal{P}$	0.0235	0.0011	0.1774
拉普拉斯算子	-20.0	-2.31	-	$\mathcal{T}$	7.6×10^{-14}	9.2×10^{-27}	3.1×10^{-13}
				$\mathcal{P}$	0.1102	0.0272	0.6428

表3：针对过量生成焓数据集，采用不同类型核函数的核岭回归结果。前两行分别为二次和三次多项式核。所示误差包括**均方误差**(MSE)、**平均绝对误差**(MAE)和**最大误差**(ME)。$\mathcal{T}$=训练数据集，$\mathcal{P}$=预测数据集。单位为 [kJ^2/mol^2](MSE)或 [kJ/mol](MAE 和 ME)。注意，拉普拉斯核的正则化强度远低于其他核（$\lambda = 10^{-20}$），因此它能够完美拟合训练数据，但在测试数据集上的表现也最差。这是过拟合的明显迹象。

以及高斯核。鉴于三次多项式核在 ≈ 0.02kJ/mol的 $\mathcal{P}$ 集合上得到的平均绝对误差低至这一事实，这表明过剩焓的潜在函数可由描述符的至多三次项函数表示。由于镧系正磷酸盐的过剩生成焓实际值范围为0.5至10 kJ/mol，我们模型的相对误差与DFT模拟所给出的不确定性处于同一水平。换言之，采用三次多项式核或高斯核的KRR模型所提供的预测，与用于生成两个集合中数据的计算机模拟的有限精度无法区分 $\mathcal{T}$ 和$\mathcal{P}$ (见图2)。

高斯核与三次多项式核的区别在于超参数的取值：相较于高斯核，三次核需要相当大的 λ和 γ 值。这未必是负面结果，但它指出，当核函数如三次多项式的情形一样表示有限组先验函数时，我们对描述符的选择可能并不理想。当先验函数组变得实际上无限时（高斯核可视为多项式的无穷级数），描述符的选择便变得不重要。我们将在下一小节看到，当希望从描述符的有限组先验函数出发，对系数向量 $\boldsymbol{\alpha}$ 进行稀疏化时，描述符的选择将变得重要。

为了确保我们的 KRR 模型无论如何划分 $\mathcal{T}$和 $\mathcal{P}$之间的数据，都能很好地拟合所有数据，我们采用了交叉验证。在实践中，我们使用几种不同的训练数据集和测试数据集划分来拟合 KRR 模型，并始终采用先前选定的相同超参数值。如果原始数据集上的结果确实是偶然所得，那么使用全新的数据点组合进行拟合，性能应当会有所不同。表4 展示了使用三次多项式核对五种不同子集重复进行 KRR 回归的结果，其中一些子集的表现甚至略优于原始回归。五组数据的平均绝对误差介于

回归编号	Set type	**MAE**	**MSE**	**ME**
原始	$\mathcal{T}$	0.0090	0.0001	0.1041
	$\mathcal{P}$	0.0228	0.0011	0.1865
1	$\mathcal{T}$	0.0126	0.0004	0.1705
	$\mathcal{P}$	0.0120	0.0004	0.1865
2	$\mathcal{T}$	0.0130	0.0004	0.1864
	$\mathcal{P}$	0.0108	0.0002	0.0832
3	$\mathcal{T}$	0.0123	0.0004	0.0171
	$\mathcal{P}$	0.0128	0.0005	0.1865
4	$\mathcal{T}$	0.0127	0.0004	0.1865
	$\mathcal{P}$	0.0126	0.0004	0.1108
5	$\mathcal{T}$	0.0120	0.0004	0.1865
	$\mathcal{P}$	0.0139	0.0005	0.1705

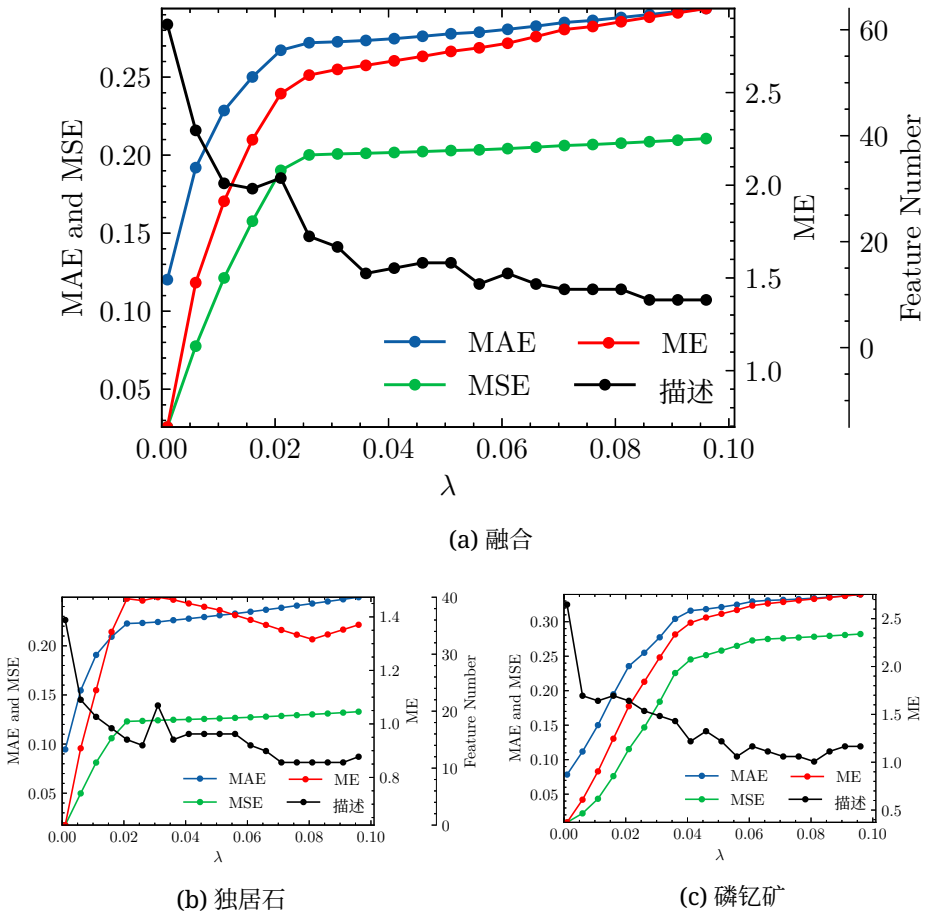
表4：使用三次多项式核进行交叉验证时，五种不同的数据点组合的误差；这些数据点均匀划分在 $\mathcal{T}$和 $\mathcal{P}$之间。对于每次新的回归，我们都使用了与原始回归相同的超参数 λ, γ 和 c 。

$0.052 - 0.082$ kJ/mol，证实了原始回归的质量。

3.2. 最小绝对收缩和选择算子 + ℓ_0。 在上一节中，我们得出结论：采用高斯核和三次多项式核的KRR模型表现非常相似，后者略占优势。在本节中，我们希望继续寻找一种可解释的代理模型：我们的目标是构建混合过剩焓的表达式，使领域科学家能够通过少量描述符获得一个易于理解的函数。促使我们恢复这一结果的依据是：三次多项式函数已经提供了足够的先验信息，可以获得准确的KRR模型。我们通过所谓的稀疏化过程实现这一结果。

3.2.1. 核岭回归中的描述符稀疏化。基于第2.1节介绍的27个元素描述符，通过三次多项式核构建了大量候选函数。将这27个元素描述符组成的组记为 $\mathcal{D}_1$，则由二次多项式构成的一组候选函数（记为 $\mathcal{D}_2$）可定义为一个交换的逐元素向量积 $d_i d_j$，其中 d_i、 $d_j \in \mathcal{D}_1$。 $\mathcal{D}_2$ 中的描述符数量为378。由三次多项式构成的一组候选函数（记为 $\mathcal{D}_3$）也可以用类似方式定义，即三个向量 $d_i d_j d_k$ 与 d_i、 d_j、 $d_k \in \mathcal{D}_1$的交换逐元素乘积。 $\mathcal{D}_3$ 中的描述符数量为3,303。因此，所有候选函数是 $\mathcal{D}_1$、 $\mathcal{D}_2$ 和 $\mathcal{D}_3$ 的并集，记为 $\mathcal{D}$。对于融合数据集， $\mathcal{D}$ 是一个大小为$1{,}050 \times 3{,}708$的稠密矩阵；对于独居石和磷钇矿数据集构型，该矩阵的大小为 $525 \times 3{,}708$。

如第 2.2 节所述，已对 $\mathcal{D}$采用最小绝对收缩和选择算子$+\ell_1$ 方法进行了特征选择步骤。增大惩罚参数 λ后，随着更多候选函数被移除，特征空间的规模随之缩小。在数值实验中， λ 从 0。001 逐步增至 0。096，步长为 0。005。我们不仅对融合数据进行了相同的特征选择步骤，还分别对.....进行了处理



(a) 融合

(b) 独居石

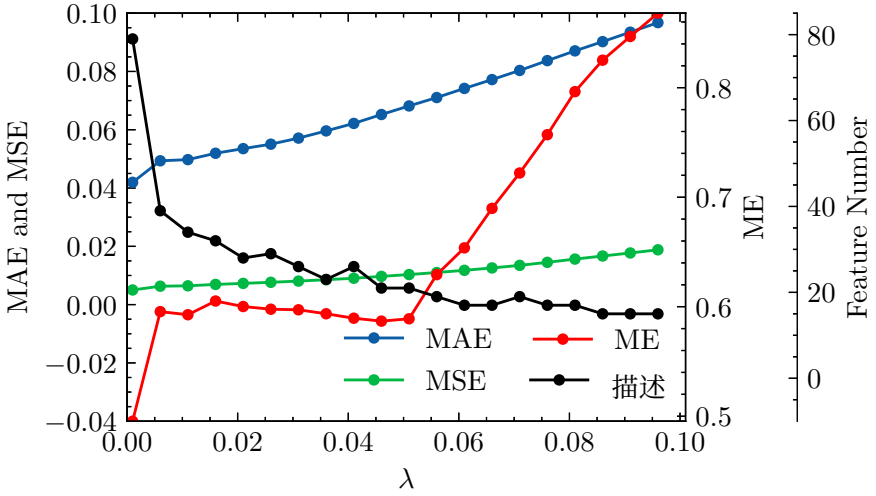
(c) 磷钇矿

图 3：最小绝对收缩和选择算子+ℓ_1 结果及核岭回归中使用的描述符

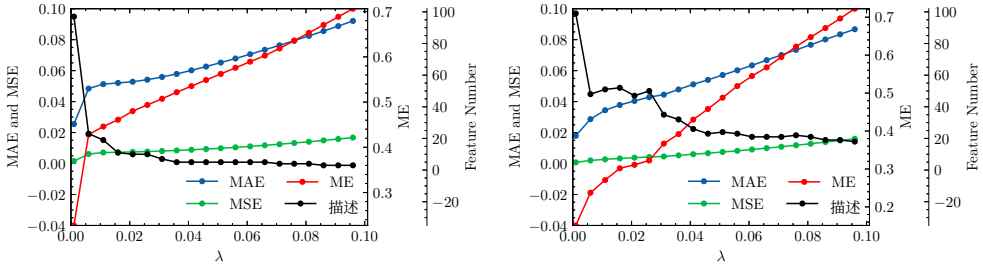
独居石和磷钇矿数据构型。结果绘于图 3，展示了误差（平均绝对误差、均方误差、平均误差）以及缩减后特征空间的规模（标记为描述）的变化。

从图 Fig. 3 可以推断，随着 λ 增大，特征空间的大小可以迅速缩减至 30 以下。这是个好消息，因为通过最小绝对收缩和选择算子+ℓ_0 将大小为 ~ 30 的特征空间稀疏化为小于 5 的确定大小仍然可行[2]。与此同时，我们观察到所有误差都随着 λ 的增大而增大。这种表现可以预料，也是特征空间大小缩减的直接结果。不幸的是，误差增长过快，呈现出指数级增长，并且在 λ 取值仍较小时就已趋于平稳。例如，对于融合数据，平均绝对误差从 ~ 0.03 增至 0。25 以上，而 λ 仅从 0。001 增至 0。021。与此同时，均方误差和平均误差分别增至 0。20 和 2。5。当 λ 从 0。021 增至 0。096 时，特征空间大小继续缩减，但误差变化趋缓。分别考察时也能观察到类似趋势

[2]这是一个 NP 困难问题，但对于如此小的规模，仍可通过蛮力法求解



（a）融合



（b）独居石　　(c) 磷钇矿

图 4：仅使用算术平均值和绝对差定义描述符的最小绝对收缩和选择算子+ℓ_1 结果。

对于独居石和磷钇矿数据也是如此。这一结果表明，生成的特征空间无法很好地捕捉过剩焓对描述符的函数依赖关系。换言之，我们无法找到 H^E 的简单函数依赖关系，需要数百个函数才能准确预测焓。

为了证实我们的担忧，我们分别针对融合、独居石和磷钇矿数据集构型，在降维后的特征空间上进行最小绝对收缩和选择算子+ℓ_0 步骤。最多选取了三个主导项，列于表5中，同时列出了其对应的平均绝对误差、均方误差和平均误差。正如预期，最小绝对收缩和选择算子+ℓ_0 所选候选函数的误差比核岭回归得出的误差大一个数量级以上。更值得注意的是，随着考虑更多项，误差似乎并未显著降低。事实上，对于融合数据构型，从2个主导项增加到3个主导项时，平均绝对误差和平均误差反而增大。其他数据构型的误差似乎稍好一些，但仍远未达到我们希望观察到的水平。根据这些表格以及图3中的图示，我们得出结论：先验候选函数的选择无法得到有效利用

nb.	主导项	**MAE**	**MSE**	**ME**
1	$(x_V^{(3)})^2 x_V^{(1)}$	0.3528	0.4400	3.6657
2	$(x_V^{(3)})^2$, $x_V^{(3)} x_Y^{(3)} x_Y^{(1)}$	0.2730	0.2053	2.4429
3	$(x_V^{(3)})^2$, $x_V^{(3)} x_V^{(2)} x_Y^{(2)}$, $x_V^{(3)} x_Y^{(3)} x_Y^{(1)}$	0.2757	0.2017	2.5846

(a) 融合

nb.	主导项	**MAE**	**MSE**	**ME**
1	$(x_V^{(3)})^2 x_R^{(1)}$	0.2274	0.1302	1.8870
2	$(x_V^{(3)})^2 x_V^{(1)}$, $(x_V^{(3)})^2 x_R^{(1)}$	0.2201	0.1237	1.4692
3	$x_{Z_{eff}}^{(2)}$, $x_R^{(2)} x_Z^{(2)}$, $(x_V^{(3)})^2 x_\chi^{(1)}$	0.2076	0.0799	1.1821

(b) 独居石

nb.	主导项	**MAE**	**MSE**	**ME**
1	$(x_V^{(3)})^2 x_Z^{(1)}$	0.3303	0.2865	2.3072
2	$(x_{Z_{eff}}^{(3)})^2 x_\chi^{(1)}$, $(x_V^{(3)})^2 x_Z^{(1)}$	0.3247	0.2784	2.4090
3	$(x_Y^{(2)})^3$, $x_R^{(2)} x_Z^{(2)}$, $(x_V^{(3)})^2 x_Z^{(1)}$	0.2078	0.0698	0.9729

(c) 磷钇矿

表 5：使用核岭回归中所用描述符，对融合、独居石和磷钇矿进行最小绝对收缩和选择算子+ℓ_0 分析的结果

通过稀疏化过程。

3.2.2. 利用先验知识构建描述符进行稀疏化。为克服似乎由描述符选择导致的稀疏化过程缺陷，我们简化了描述符的形式，并利用应用领域中的现有知识。基于带有 Margules 相互作用参数的简单模型所提供的见解 W 以及式（1.1）中的表达式，我们提出三项额外假设：i） m 和$1-m$ 的多项式次数可能并不一致，并且与元素属性 ϵ_k的多项式次数也可能不一致；ii）描述符的负幂可能出现在 Margules 参数中；以及 iii）体积 V、配位数 R 和混合比 m 相较于其他元素属性具有特殊作用，并且可能以次数高于3的单项式形式作出贡献。

i) 的直接结果是， m 和 $1-m$ 已与元素描述符解耦，并作为独立描述符纳入其中。虽然这种选择看似奇怪，因为它们与镧系元素无关，而是对所有元素都相同。另一方面，将混合比解耦后，便能更灵活地将其纳入构成 $\mathcal{D}$ 的三次多项式函数中。间接结果是，对于每种元素属性ϵ_k ，我们不再有三类描述符，而只有两类：我们舍弃加权平方平均数，将加权平均值转换为

nb.	主导项	**MAE**	**MSE**	**ME**
1	$\frac{(\Delta V\overline{V})^2}{\overline{R}^3}$	0.2798	0.2268	3.6657
2	$\frac{\Delta Y\Delta Z}{\overline{Z_{eff}}}$, $m^2(1-m)^2(\Delta V)^2$	0.0950	0.0254	1.5519
3	$\frac{\Delta Y\Delta Z}{\overline{Z_{eff}}}$, $m^2(1-m)^2(\Delta V)^2, (1-m)\Delta Y(\Delta V)^2$	0.0878	0.0164	0.7348

(a) 融合

nb.	主导项	**MAE**	**MSE**	**ME**
1	$m(1-m)(\Delta V)^2$	0.0622	0.0095	0.4936
2	$m(1-m)(\Delta V)^2$, $m^2(1-m)^2(\Delta V)^2$	0.0575	0.0082	0.6309
3	$m(1-m)(\Delta V)^2$, $m(1-m)^2(\Delta V)^2, \overline{(\frac{\Delta V}{m})^3}$	0.0516	0.0064	0.6195

(b) 独居石

nb.	主导项	**MAE**	**MSE**	**ME**
1	$m(1-m)(\Delta V)^2$	0.1699	0.0688	1.1805
2	$m\ (1-m)\ \ (\Delta V)^{\ 2}, \frac{(\Delta V)^2}{(V)^4}$	0.0793	0.0237	0.9359
3	$m(1-m)(\Delta V)^2$, $\overline{Z_{eff}}(\Delta V)^2, \frac{(\Delta V)^2}{(V)^4}$	0.0483	0.0051	0.4407

(c) 磷钇矿

表 6：最小绝对收缩和选择算子+ℓ_0 对融合、独居石和磷钇矿的结果，描述符仅由算术平均值和绝对差定义

简单算术平均值， ϵ_k 并保留绝对差 $\Delta\epsilon_k$ （见表7）。

第二个假设意味着，每个元素属性 $\Delta\epsilon_k$和 ϵ_k 的倒数也明确包含在描述符中。此外，根据第三个假设，我们将 m、 V和 R的高于一次的单项式作为描述符。具体而言，对于 m 和 $1-m$，我们纳入最高二次项（及其倒数）；对于 V 和 R，我们纳入最高三次项（及其倒数）

表 7：元素属性 ϵ_k的两种基本描述符

Name	描述符
绝对差	$\Delta\epsilon_k = \frac{\lvert\epsilon_K(L_i)-\epsilon_K(L_j)\rvert}{2}$
算术平均值	$\overline{\epsilon_k} = \frac{\lvert\epsilon_k(L_i)+\epsilon_k(L_j)\rvert}{2}$

所有这些描述符构成了一个大小为 58 的基础特征空间 $\mathcal{D}_1$ 。与原始描述符所采用的方法类似， $\mathcal{D}_2$ 和 $\mathcal{D}_3$ 组分别由 $\mathcal{D}_1$中的两个或三个特征的逐元素乘积构成。移除 6 个标准差为 0 的特征后，特征空间 $\mathcal{D}_2$ 的大小为 1647，例如 $\frac{1}{m}$ 和 m的逐元素乘积。特征空间 $\mathcal{D}_3$ 的大小为 30856。所有

候选函数的总和汇总于 $\mathcal{D} = \mathcal{D}_1 \cup \mathcal{D}_2 \cup \mathcal{D}_3$中。对于融合数据和独居石/磷钇矿数据构型，数据 $\mathcal{D}$ 的大小分别为1050×32561 和 525×32561 。

我们运行与第$+\ell_1$ 节3.2.1相同的最小绝对收缩和选择算子（LASSO），其结果如图4所示。与图3 相比，我们得到的结果更为理想。对于图4中的融合数据，当 λ取值很小时，降维后的特征空间规模便迅速降至 40 以下。之后，随着 λ增加，降维后的特征空间规模减小得越来越慢，这表明降维后的特征空间始终包含与目标问题相关的重要特征。同时，随着 λ增加，误差适度且线性地增大，这进一步表明特征空间已缩减为一组合适的代表函数。

在由描述符向量张成的降维空间上应用最小绝对收缩和选择算子（LASSO）$+\ell_0$ 后，融合、独居石和磷钇矿数据构型对应的前三个主导项及其误差见表6。需要注意的是，虽然仅保留主导项时误差仍可能相当高，但纳入更高阶项后，误差会迅速降低。此外，独居石和磷钇矿数据构型的第一个主导项与方程（1.1）的表达式非常相似。下一节中，我们将详细分析结果，并阐释最多包含五个主导项时的物理意义。

4. 数值结果。 如第1.1节所示，现有模型与数据之间的差异使得计算独居石和磷钇矿固溶体的过剩焓成为展示我们统计方法有效性的典型案例，该方法旨在获得可解释的H^E。我们将：（1）展示哪种描述符能够为混合阳离子的离子半径与纯相体积之间的混合焓提供最可靠的主导项；（2）确定第一个次主导项，该项可提高H^E对磷钇矿型固溶体的预测精度；（3）对其他次主导项进行详尽的统计分析。

表 8：融合：除离子半径配位之外的所有元素描述符

#	函数
1	$72.5497\frac{\Delta V \Delta Y}{\overline{IP^{2+}}} + 0.3661$
2	$302.2691\frac{\Delta V \Delta Y}{\overline{Y}} + 14{,}068.2423 m^2(1-m)^2(\Delta V)^2 - 0.0271$
3	$267.3993\frac{\Delta V \Delta Y}{\overline{Y}} + 13{,}775.7831 m^2(1-m)^2(\Delta V)^2 + 7.1386(1-m)\Delta Y(\Delta V)^2$ $+0.0135$
4	$22.9437\frac{\Delta V \Delta Y}{\overline{IP^{2+}}} + 13{,}090.1088 m^2(1-m)^2(\Delta V)^2 + 5.9124(1-m)\Delta Y(\Delta V)^2$ $+185.5363\frac{(\Delta V)^2 \Delta Y}{\overline{\Delta M}} + 0.0040$
5	$0.3198 m^2(1-m)^2\Delta Y + 0.0001 IP^{3+}\Delta IP^{3+}\Delta Y + 0.0335\Delta V IP^{3+}\Delta Y$ $+12{,}977 m^2(1-m)^2(\Delta V)^2 + 7.3732(1-m)\Delta Y(\Delta V)^2 - 0.0603$

误差 \ 描述 #	1	2	3	4	5
MAE	0.5581	0.1374	0.1249	0.1110	0.1075
MSE	0.6803	0.0526	0.0403	0.0329	0.0260
ME	4.0386	1.7908	1.5139	1.1327	1.2419

为了解决第（1）—（3）点，我们将结合先验知识的稀疏化应用于多种情景：（i）使用第

表9：融合：除体积外的所有元素描述符

#	函数
1	$72.5497\frac{\Delta R\Delta Y}{IP^{2+}}+0.3661$
2	$302.2691\frac{\Delta R\Delta Y}{\overline{Y}}+14{,}068.2423m^2(1-m)^2(\Delta R)^2-0.0271$
3	$267.3993\frac{\Delta R\Delta Y}{\overline{Y}}+13{,}775.7831m^2(1-m)^2(\Delta R)^2+7.1386(1-m)\Delta Y(\Delta R)^2$ $+0.0135$
4	$22.9437\frac{\Delta R\Delta Y}{IP^{2+}}+13{,}090.1088m^2(1-m)^2(\Delta R)^2+5.9124(1-m)\Delta Y(\Delta R)^2$ $+185.5363\frac{(\Delta R)^2\Delta Y}{\Delta M}+0.0040$
5	$0.3198m^2(1-m)^2\Delta Y+0.0001\overline{IP^{3+}}\Delta IP3\Delta Y+0.0335\Delta R\overline{IP^{3+}}\Delta Y$ $12{,}977.1177m^2(1-m)^2(\Delta R)^2+7.3732(1-m)\Delta Y(\Delta R)^2-0.0603$

描述 # / 误差	1	2	3	4	5
MAE	0.5581	0.1374	0.1249	0.1110	0.1075
MSE	0.6803	0.0526	0.0403	0.0329	0.0260
ME	4.0386	1.7908	1.5139	1.1327	1.2419

节3.2.2中所示的所有修饰符，（ii）使用除基于离子半径元素的修饰符外的所有修饰符 R^8 和 R^9，（iii）使用除基于体积元素的修饰符外的所有修饰符 V，以及（iv）仅使用基于体积 V、混合比 m 和杨氏模量 Y 元素的描述符。此外，对于（i）—（iv）四种情况，我们分别使用三组不同的数据——独居石、磷钇矿和融合数据。总计，我们生成了 12 种独立的稀疏化情景，每种情景均给出至多包含五个主导项的函数及其相对误差。

表10：独居石：除离子半径配位外的所有元素描述符

#	函数
1	$0.9246m(1-m)(\Delta V)^2+0.0173$
2	$0.8044m(1-m)(\Delta V)^2+0.5302m^2(1-m)^2(\Delta V)^2+0.0220$
3	$0.8668m(1-m)(\Delta V)^2+0.1626m(1-m)^2(\Delta V)^2-0.00005(\frac{\Delta V}{m})^3+0.0108$
4	$24.6538\frac{\Delta V}{IP^{3+}Z_{eff}}+0.8378m(1-m)(\Delta V)^2+0.1708m(1-m)^2(\Delta V)^2$ $-0.00005(\frac{\Delta V}{m})^3-0.0337$
5	$-0.0003\frac{\Delta Y}{m^3}+40.2702\frac{\Delta V}{IP^{3+}Z_{eff}}+0.8019m(1-m)(\Delta V)^2$ $+0.2111m(1-m)^2(\Delta V)^2-0.00003(\frac{\Delta V}{m})^3-0.0395$

描述 # / 误差	1	2	3	4	5
MAE	0.0622	0.0575	0.0516	0.0500	0.0460
MSE	0.0095	0.0082	0.0064	0.0058	0.0051
ME	0.4936	0.6309	0.6195	0.5149	0.4814

（1）这一结论是通过直接检查针对融合数据集的情形（ii）和（iii）的表格得出的（表8 和 9）。从这两张

表11：独居石：除体积外的所有元素描述符

#	函数
1	$19,\ 964.3970m^2(1-m)^2(\Delta R)^2+0.0382$
2	$12,\ 358.3498m^2(1-m)^2(\Delta R)^2+113.7001\frac{(\Delta R)^2\Delta Y}{\Delta Z_{eff}}-0.0002$
3	$11{,}702.6552m^2(1-m)^2(\Delta R)^2+116.2558\frac{(\Delta R)^2\Delta Y}{\Delta Z_{eff}}+6{,}851.1011\frac{(\Delta R)^2\Delta\chi}{\Delta Y}$ -0.0278
4	$0.1684\frac{\overline{IP^{3+}\chi}}{\overline{IP^{2+}}}+11{,}865.2535m^2(1-m)^2(\Delta R)^2+113.8385\frac{(\Delta R)^2\Delta Y}{\Delta Z_{eff}}$ $+5{,}585.8614\frac{(\Delta R)^2\Delta\chi}{\Delta Y}-0.3904$
5	$0.6122m^2(1-m)^2\Delta Y+0.4085\Delta IP^{3+}\Delta\chi\Delta IP^{2+}+34.8468\frac{\Delta R\Delta Y}{IP^{2+}}$ $+9,\ 966.2662m^2(1-m)^2(\Delta R)^2+175,\ 670。7717\ \ \frac{(\Delta R)^3}{\overline{IP^{2+}}\Delta Z_{eff}}-0.0642$

误差 \ 描述 #	1	2	3	4	5
MAE	0.2344	0.0858	0.0837	0.0807	0.0810
MSE	0.1296	0.0176	0.0152	0.0145	0.0140
ME	1.4019	0.7153	0.6658	0.6053	0.5780

表12：磷钇矿：除离子半径配位外的所有元素描述符

#	函数
1	$1.2264m(1-m)(\Delta V)^2+0.0630$
2	$62{,}658.0864\frac{(\Delta\overline{V})^2}{(V)^3}+2.5431m^2(1-m)^2(\Delta V)^2+0.0094$
3	$53,\ 402.4559\frac{(\Delta\overline{V})^2}{(V)^3}+2.5473m^2(1-m)^2(\Delta V)^2+0.0003(1-m)\overline{Y}(\Delta V)^2$ $+0.0123$
4	$0。0432(1-m)(\Delta V)^2+1,\ 524。3348(\frac{\Delta V}{\overline{V}})^2-1.3755m(1-m)(\Delta V)^2$ $+5.7829m^2(1-m)^2(\Delta V)^2+0.0047$
5	$0.0430(1-m)(\Delta V)^2+5{,}499.6413(\frac{\Delta V}{\overline{V}})^2-200,\ 379.3047\frac{(\Delta\overline{V})^2}{(V)^3}$ $-3.5547m(1-m)(\Delta V)^2+10.8335m^2(1-m)^2(\Delta V)^2+0.0114$

误差 \ 描述 #	1	2	3	4	5
MAE	0.1699	0.0817	0.0492	0.0396	0.0348
MSE	0.0688	0.0243	0.0058	0.0033	0.0024
ME	1.1805	0.9838	0.4178	0.3495	0.3412

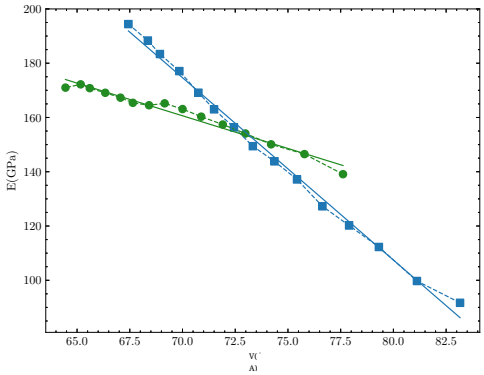
表中可以观察到，包含一至五个主导项的函数完全相同，唯一的区别是：一张表中凡是出现离子半径 R 的地方，另一张表中完全相同的项里就会出现体积 V。此外，两张表中各主导项的所有系数以及所有误差也完全相同。这显然表明，元素属性列表中只应包含离子半径或体积其中之一。为了确定这两种元素属性中应当剔除哪一种，接下来我们考察情形（ii）和（iii）

表13：磷钇矿：除体积外的所有元素描述符

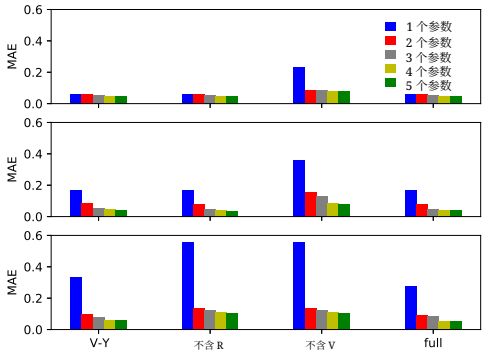
#	函数
1	$9.8282\frac{\Delta Y \Delta Z_{eff}}{\overline{Y}} - 0.0317$
2	$18,\ 347.9196m^2\ (1-m)\ ^2\ (\Delta R)\ ^2+3,\ 136。8386\frac{(\Delta R)^2\overline{IP^{3+}}}{\overline{Y}} - 0.0109$
3	$18{,}059.4867m^2(1-m)^2(\Delta R)^2 + 2{,}625.5857\frac{(\Delta R)^2\overline{IP^{3+}}}{\overline{Y}}$ $+93,\ 534。5878(1-m)\frac{(\Delta R)^3}{\overline{IP^{2+}}} + 0.0577$
4	$0.3421\frac{\Delta Z_{eff}\Delta Y}{\overline{IP^{2+}}} + 17{,}191.3100m^2(1-m)^2(\Delta R)^2 + 12{,}680{,}655.2904\frac{(\Delta R)^3}{\overline{Y}\Delta M}$ $+89.9428(1-m)(\Delta R)^3\overline{IP^{3+}} + 0.0066$
5	$0.3441\frac{\Delta Z_{eff}\Delta Y}{\overline{IP^{2+}}} + 6\times10^{-5}\overline{IP^{3+}}\Delta IP^{3+}\Delta Y + 17{,}407.1m^2(1-m)^2(\Delta R)^2$ $+10,\ 464,\ 580。\frac{7(\Delta R)^3}{\overline{Y}\Delta M} + 91.8(1-m)(\Delta R)^3\overline{IP^{3+}} + 0.0054$

误差 \ 描述 #	1	2	3	4	5
MAE	0.3575	0.1547	0.1321	0.0871	0.0813
MSE	0.3691	0.0603	0.0335	0.0162	0.0139
ME	3.0150	1.5249	0.7334	0.6216	0.6191

分别应用于独居石和磷钇矿数据集（表10、11、12和13）。比较误差后可以立即看出，对于独居石和磷钇矿数据集，不含体积V元素属性的描述符，其误差总是大于不含离子半径 R元素属性的描述符。这有力地表明，V 应优先于 R 作为首选元素属性。至此，陈述（1）得以完成，并将情况（i）和（iii）排除在后续分析之外。



(a) 独居石（绿色圆点）和磷钇矿（蓝色方块）相的杨氏模量随体积的变化。曲线表示线性回归拟合结果。



(b) 使用 1 至 5 个主导项时，独居石、磷钇矿和融合情形的 LASSO + ℓ_0 稀疏化平均绝对误差（千焦/摩尔）。

图5：LASSO + ℓ_0 稀疏化的杨氏模量与体积关系及平均绝对误差。

接下来，我们考察应用于三组数据的情况 (iii) 和 (iv)（表14，

10、15、12、16和8）。首先可以观察到，无论考察哪个数据集或哪种情况，所有单项函数的形式都是 $m(1-m)(\Delta V)^2$。毫无疑问，这是描述过剩焓 H^E的第一个主导项。我们还注意到，独居石和磷钇矿数据集的次主导项均由体积元素属性主导，但这种主导作用在各个不同数据集中表现各异，误差也因情况而异。对于磷钇矿，仅用一项来预测 H^E 并不足够，还需要增加其他项才能达到令人满意的精度。虽然其主导项同样是 $m(1-m)\Delta V^2$，但前置系数明显大于独居石对应的系数（1.23 对 0.94）。尽管这种差异或许可以用磷钇矿相的杨氏模量平均而言大于独居石相来解释（见式1.1），但这表明，必须加入其他项，才能得到一个能够一致描述这两种结构的方程。单独考察磷钇矿的解时，会出现不同的项，通常包含体积和／或杨氏模量的差值及平均值的某种幂。只有同时拟合独居石和磷钇矿数据集，才能揭示第二主导项的构成。

表14：独居石：仅列出体积和杨氏模量

#	函数
1	$0.9247m(1-m)(\Delta V)^2+0.0173$
2	$0.3573m(1-m)\Delta V+0.8674m(1-m)(\Delta V)^2-0.066$
3	$0.00004^{\frac{(\Delta Y)}{m^3}^2}+0.8681m(1-m)(\Delta V)^2+0.1527m(1-m)^2(\Delta V)^2+0.0207$
4	$0.1028m(1-m)\Delta Y-0.00004^{\frac{(\Delta Y}{m^3}^2}+0.8243m(1-m)(\Delta V)^2$ $+0.1574m(1-m)^2(\Delta V)^2-0.0299$
5	$0.1204m(1-m)\Delta Y-0.00007^{\frac{(\Delta Y}{m^3}^2}+0.9109m(1-m)(\Delta V)^2$ $+0.2370m(1-m)^2(\Delta V)^2-0.5384m^2(1-m)^2(\Delta V)^2-0.0413$

描述 # / 误差	1	2	3	4	5
MAE	0.0622	0.0585	0.0546	0.0482	0.0495
MSE	0.0095	0.0082	0.0068	0.0057	0.0053
ME	0.4936	0.4239	0.6279	0.5357	0.4579

观察融合数据可知，起核心作用的不仅是体积，杨氏模量 Y 元素属性也在次主导项中发挥着关键作用。此外，比较表16 和8后可以立刻看出，仅使用 V和Y 的描述符，对所有次主导项都能得到始终较小的误差。顺带一提，杨氏模量和体积／离子半径是 [21] 和[16]模型中使用的元素属性。根据这项分析，我们推断应重点关注表16给出的主导项和次主导项，其中考虑了除 V 和 Y 以外的所有元素属性。主导的第二项包含 ΔV 和 ΔY的乘积。结合$m(1-m)\Delta V^2$和 $\Delta Y\Delta V/\bar{V}^2$，可以令人满意地表达两组数据的 H^E。这表明，除了体积差异外，杨氏模量的差异对决定混合过剩焓也起着重要作用。为更好地理解这一第二项的作用，我们在图5a 中绘出了两个相的杨氏模量随 ΔV 变化的情况。在所考虑的弹性模量和体积范围内，二者之间存在明显的线性关系。

表15：磷钇矿：仅包含体积和杨氏模量

#	函数
1	$1.2264m(1-m)(\Delta V)^2+0.0630$
2	$0.0010\overline{Y}(\Delta V)^2+2.5799m^2(1-m)^2(\Delta V)^2+0.0296$
3	$0.0008\overline{Y}(\Delta V)^2+2.5799m^2(1-m)^2(\Delta V)^2+0.0003(1-m)Y(\overline{\Delta V})^2$ $+0.0296$
4	$-0.000008(\overline{Y})^2(\Delta V)^2+2.5772m^2(1-m)^2(\Delta V)^2+0.0003(1-m)Y(\overline{\Delta V})^2$ $+11.8681\frac{\overline{Y}(\Delta V)^2}{(\overline{V})^2}+0.0031$
5	$-0.00002(\overline{Y})^2(\Delta V)^2-0.5726m(1-m)(\Delta V)^2+3.9222m^2(1-m)^2(\Delta V)^2$ $+0.0003(1-m)Y(\Delta V)^2+23.1551\frac{\overline{Y}(\Delta V)^2}{(\overline{V})^2}-0.0154$

误差 \ 描述 #	1	2	3	4	5
MAE	0.1699	0.0850	0.0547	0.0449	0.0408
MSE	0.0688	0.0252	0.0067	0.0046	0.0037
ME	1.1805	1.0853	0.5429	0.3859	0.3759

然而，与独居石相比，磷钇矿中的线性关系陡峭得多，前者的斜率约为后者的三倍。这使得 $\Delta Y\Delta V/\bar{V}^2$项大得多（相差 $\sim$ 3倍），在磷钇矿中其重要性与主导项相当。这解释了为何遗漏这一项会导致第一性原理 $\sim$ 2数据与所讨论的先前理论模型之间相差*ab initio* 倍（见图1）。

一般而言，增加更多项只能略微改善拟合效果（见图 5b）。另一方面，从表16中可以观察到，无论项数如何选择，因子 $\Delta Y\Delta V/\bar{V}^2$ 始终存在，这证实了其对构成 H^E的重要性。至此，陈述（2）和（3）得以确立。

5. 总结与结论。 在本工作中，我们报告了一种三步法，将经典机器学习中的不同方法相结合，以实现一种具有科学一致性的可解释方法论。首先，我们对生成的数据采用核岭回归方法，并评估哪个核函数产生的误差最小。然后，利用核岭回归的结果，我们对模型进行逆向工程，并使用所谓的最小绝对收缩和选择算子$+\ell_0$ 过程，将系数向量进行稀疏化。最后，我们整合领域特定知识，以强制使逆向模型具备事后科学一致性。

为了展示这一方法论的可行性与潜力，我们将其应用于计算镧系正磷酸盐固溶体的形成焓过剩 H^E 。这类材料在自然界中以两种截然不同的晶体结构存在——独居石和磷钇矿——而单一公式无法对其进行准确描述 H^E。将基于机器学习的三步法应用于一组计算机模拟数据后，我们得以获得对已知 H^E表达式的次领先修正，这对于解决两种结构中过剩焓描述相互矛盾的问题，是重要的一步。我们预计，在估算混合过剩焓时考虑弹性模量的梯度，将促使后续理论研究

表16：独居石+磷钇矿：仅包括体积和杨氏模量

#	函数
1	$1.1453m(1-m)(\Delta V)^2-0.0517$
2	$2.9453m^2(1-m)^2(\Delta V)^2+108.1079\frac{\Delta V\Delta Y}{\overline{(V)}^2}+0.0429$
3	$0.0066m(1-m)^2(\Delta Y)^2+0.7963m(1-m)(\Delta V)^2+54.3783\frac{\Delta Y\Delta V}{\overline{(V)}^2}$ $+0.0064$
4	$0.0047m(1-m)^2(\Delta Y)^2+0.4672m(1-m)(\Delta V)^2+1.2743m^2(1-m)^2(\Delta V)^2$ $+70.8755\frac{\Delta V\Delta Y}{\overline{(V)}^2}+0.0195$
5	$0.5117m(1-m)\Delta V+0.0001(1-m)\Delta V(\Delta Y)^2+0.2862m(1-m)(\Delta V)^2$ $+1.639m^2(1-m)^2(\Delta V)^2+78.1966\frac{\Delta V\Delta Y}{\overline{(V)}^2}-0.0764$

描述 # / 误差	1	2	3	4	5
MAE	0.3316	0.0997	0.0801	0.0630	0.0594
MSE	0.2804	0.0262	0.0173	0.0091	0.0083
ME	2.8122	1.3163	0.7561	0.6165	0.5345

致力于对这一现象的成因提供物理解释。我们的方法成功应用于此，展现了其在量子化学和材料科学其他领域的应用潜力；在这些领域，机器学习模型的可解释性是一项关键特征。

致谢。 作者衷心感谢 JARA 评审委员会授予的计算时间，并感谢其提供在 ForschungszentrumJ¨ulich 的 JARA 分区超级计算机 JURECA 以及亚琛工业大学的 CLAIX 上使用的计算资源。

参考文献

[1] G. Beridze, A. Birnie, S. Koniski, Y. Ji, and P. M. Kowalski, *Dft + u as a reliable method for efficient ab initio calculations of nuclear materials* 92 2016 ,《核能进展》，( )，第 142 – 146 页。[2] A. Blanca-Romero, P. M. Kowalski, G. Beridze, H. Schlenz, and D. Bosbach, *Performance of DFT plus U Method for Prediction of Structural and Thermodynamic Parameters of Monazite-Type Ceramics* 35 2014 1339 1346 ,《计算化学杂志》，( )，第 – 页。[3] D. S. Bolme, Y. M. Lui, B. a. Draper, J. R. Beveridge, T. J. Chin, U. James, K. Schindler D. Suter A. Elgammal R. Duraiswami D. Harwood L. S. Davis , , , , , , I. Haritaoglu R. Cutler D. Harwood L. S. Davis S. G. Miaou P. H. Sung , , , , , , C. Y. Huang Y. Ming G. Wang C. Fan D. Duque H. Santos P. Cortez W. Hu , , , , , , , , T. Tan L. Wang S. Maybank C. Fernández P. Baiget F. X. Roca J. Gonzlez B. Yao H. Hagras D. Alghazzawi M. J. Alhaddad A. Psarrou S. Gong , , , , , , , , , , , , , M. Walter a. Bouziane Y. Chahir M. Molina F. Jouen A. Mokhber C. Achard , , , , , , , M. Milgram Y. a. Ivanov A. F. Bobick G. Acampora P. Foggia A. Saggese , , , , , , M. Vento T. Duong D. Phung H. Bui S. Venkatesh S. K. Mishra K. S. Bhagat D. Schreiber C. Beleznai M. Rauter N. a. Ogale Y. Taigman , , , , , , , , , , , , M. A. Ranzato T. Aviv M. Park R. M. Zucker M. Paul S. M. E. Haque S. Chakraborty C. Raghavachari V. Aparna S. Chithira V. Balasubramanian C. Rougier J. Meunier A. St-arnaud J. Rousseau Y. Taigman M. A. Ranzato T. Aviv and M. Park , , , , , , , , , , , ,*Deepface*，马里兰大学帕克分校计算机科学系，(2015)，https://doi.org/10.1109/CVPR.2014.220，https://arxiv.org/abs/NIHMS150003。

[4] J. W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys: An advanced textbook*

in physical metallurgy, 第 2 版, 1975。[5] N. Clavier, R. Podor, and N. Dacheux, *Crystal chemistry of the monazite structure*,《欧洲陶瓷学会杂志》, 31 (2011), 第 941–976 页。[6] A. M. Deml, R. O'Hayre, C. Wolverton, and V. Stevanović, *Predicting density functional theory total energies and enthalpies of formation of metal-nonmetal compounds by linear regression* 93 2016 085142, 10 1103 93 ,《物理评论B》, (), 第 https://doi.org/ . /PhysRevB. . 085142 页, https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.085142。[7] R. Ewing and L. Wang, *Phosphates as nuclear waste forms*,《矿物学与地球化学评论》, 48 (2002), 第 673–699 页。[8] L. M. Ghiringhelli, J. Vybiral, E. Ahmetcik, R. Ouyang, S. V. Levchenko, C. Draxl, and M. Scheffler *Learning physical descriptors for materials science by compressed sensing* 19 2017 023017, 10 1088 1367 2630 ,《新物理学杂志》, (), 第 https://doi.org/ . / - / aa57bf 页, https://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/aa57bf。[9] L. M. Ghiringhelli, J. Vybiral, S. V. Levchenko, C. Draxl, and M. Scheffler, *Big data of materials science: Critical role of the descriptor*,《物理评论快报》, (2015), https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.105503, https://arxiv.org/abs/1411.7437。[10] P. Glynn, *Solid-solution solubilities and thermodynamics: Sulfates, carbonates and halides*,《矿物学与地球化学评论》, 40 (2000), 第 481–511 页, https://doi.org/10.2138/ rmg.2000.40.10, https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.10。[11] T. Hofmann, B. Schölkopf, and A. J. Smola, *Kernel methods in machine learning*,《统计年鉴》, 36 (2008), 第 1171 – 1220 页, https://doi.org/10.1214/009053607000000677, https://doi.org/10.1214/009053607000000677。[12] Y. Ji, G. Beridze, D. Bosbach, and P. M. Kowalski, *Heat capacities of xenotime-type ceramics: An accurate ab initio prediction* 494 2017 172 181 ,《核材料杂志》, (), 第 – 页。

[13] Y. Ji, G. Beridze, Y. Li, and P. M. Kowalski, *Large scale simulation of nuclear waste materials* 127 2017 416 424 ,《能源学报》, (), 第 – 页。

[14] Y. Ji, P. M. Kowalski, P. Kegler, N. Huittinen, N. A. Marks, V. L. Vinograd, Y. Arinicheva S. Neumeier and D. Bosbach *Rare-earth orthophosphates from atomistic simulations* 7 2019 197, 10 3389 ,《化学前沿》, (), 第 https://doi.org/ . /fchem. 2019.00197 页, https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2019.00197。

[15] P. M. Kowalski, G. Beridze, V. L. Vinograd, and D. Bosbach, *Heat capacities of lanthanide and actinide monazite-type ceramics* 464 2015 147 154 ,《核材料杂志》, (), 第 – 页。

[16] P. M. Kowalski and Y. Li, *Relationship between the thermodynamic excess properties of mixing and the elastic moduli in the monazite-type ceramics* 36 ,《欧洲陶瓷学会杂志》, (2016), 第 2093 – 2096 页。[17] LeCun Yann, Cortes Corinna and Burges Christopher *THE MNIST DATABASE of handwritten digits* 1998 , , ,库朗数学科学研究所, ()。

[18] Y. Li, P. M. Kowalski, A. Blanca-Romero, V. Vinograd, and D. Bosbach, *Ab initio calculation of excess properties of solid solutions* 220 2014 137 ,《固态化学杂志》, (), 第 – 141 页。[19] I. McGill, *Rare Earth Elements*,美国癌症协会, 2000, https://doi.org/10.1002/ 14356007.a22 607, https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/14356007.a22_607。[20] E. Mjolsness and D. DeCoste, *Machine learning for science: State of the art and future prospects* 2001 10 1126 293 5537 2051 , , https://doi.org/ . /science. . . .

[21] P. Mogilevsky, *On the miscibility gap in monazite–xenotime systems*,《物理与化学矿物学》, 34 (2007), 第 201–214 页。[22] S. Neumeier, Y. Arinicheva, Y. Ji, J. M. Heuser, P. M. Kowalski, P. Kegler, H. Schlenz, D. Bosbach and G. Deissmann *New insights into phosphate based materials for the immobilisation of actinides* 105 2017 961 984 – ,《放射化学学报》, (), 第 – 页。

[23] S. Neumeier, P. Kegler Y. Arinicheva A. Shelyug P. M. Kowalski C. Schreinemachers A. Navrotsky and D. Bosbach *Thermochemistry of la1-xlnxpo4-monazites (ln=gd, eu)* 105 2017 396 403 , , , , , , ,《化学热力学杂志》, (), 第 – 页。

[24] Y. Ni, J. M. Hughes, and A. N. Mariano, *Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures* 80 1995 10 2138 ,《美国矿物学家》, (), 第 21 页, https://doi.org/ . / am-1995-1-203, http://dx.doi.org/10.2138/am-1995-1-203。[25] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky G. I. Csonka O. A. Vydrov G. E. Scuseria L. A. Constantin X. Zhou and K. Burke *Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces* 100 2008 136406 , , , , , , ,《物理评论快报》, (), 第 。

[26] K. Popa, R. J. M. Konings, and T. Geisler, *High-temperature calorimetry of (la(1-x)ln(x))po4 solid solutions* 39 2007 236 239, ,《化学热力学杂志》, (), 第 – 页 https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.07.010。[27] M. Prieto, *Thermodynamics of solid solution-aqueous solution systems*,70 (2009), 第 47–85 页,

https://doi.org/10.2138/rmg.2009.70.2. 第19届V M戈德施密特年会，瑞士达沃斯，2009年6月19日至21日。
[28] R. Ramprasad, R. Batra, G. Pilania, A. Mannodi-Kanakkithodi, and G. Kim, *Machine learning in materials informatics: Recent applications and prospects* 2017 , , https://doi.org/10.1038/s41524-017-0056-5, https://arxiv.org/abs/1707.07294. [29] R. Boscher, B. Bohn, M. F. Duarte, and J. Garcke, *Explainable machine learning for scientific insights and discoveries* 8 2020 42200 42216, , IEEE Access, ( ), pp. – https://doi. org/10.1109/ACCESS.2020.2976199. [30] M. Rupp, *Machine learning for quantum mechanics in a nutshell*, 《国际量子化学杂志》, 115 (2015), pp. 1058–1073, https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ qua.24954, https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.24954, https://arxiv.org/abs/https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.24954. [31] J. R. Rustad, *Density functional calculations of the enthalpies of formation of rare-earth orthophosphates* 97 2012 791 ,《美国矿物学家》, ( ), p. .
[32] F. Santosa and W. W. Symes, *Linear Inversion of Band-Limited Reflection Seismograms*, 《SIAM 科学与统计计算杂志》, (1986), https://doi.org/10.1137/ 0907087. [33] H. Schlenz, J. Heuser, A. Neumann, S. Schmitz, and D. Bosbach, *Monazite as a suitable actinide waste form* 228 2013 113 123 ,《晶体学杂志》, ( ), pp. – . [34] V. Stevanović, S. Lany, X. Zhang, and A. Zunger, *Correcting density functional theory for accurate predictions of compound enthalpies of formation: Fitted elemental-phase reference energies* 85 2012 115104, 10 1103 ,《物理评论B》, ( ), p. https://doi.org/ . /PhysRevB. 85.115104, https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.115104. [35] W. Stoll, *Thorium and Thorium Compounds*, 美国癌症协会, 2000, https://doi.org/10.1002/14356007.a27 001, https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/ 10.1002/14356007.a27 001. [36] C. Sutton, M. Boley, L. M. Ghiringhelli, M. Rupp, J. Vreeken, and M. Scheffler, *Identifying domains of applicability of machine learning models for materials science*, Nature Communications, 11 (2020), p. 4428, https://doi.org/10.1038/s41467-020-17112-9, https://doi.org/10.1038/s41467-020-17112-9. [37] S. Ubaru, A. Miedlar, Y. Saad, and J. R. Chelikowsky, *Formation enthalpies for transition metal alloys using machine learning* 95 2017 214102, ,《物理评论B》, ( ), p. https://doi.org/ 10.1103/PhysRevB.95.214102, https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.214102. [38] S. Ushakov, K. Helean, and A. Navrotsky, *Thermochemistry of rare-earth orthophosphates*, 《材料研究杂志》, 16 (2001), p. 2623. [39] L. von Rueden, S. Mayer, K. Beckh, B. Georgiev, S. Giesselbach, R. Heese, B. Kirsch, M. Walczak J. Pfrommer A. Pick R. Ramamurthy J. Garcke C. Bauckhage and , , , , , , J. Schuecker ,
Informed machine learning - a taxonomy and survey of integrating priorknowledge into learnig systems, 《IEEE知识与数据工程汇刊》, (2021), pp. 1–1, https://doi.org/10.1109/TKDE.2021.3079836. [40] K. L. Wagstaff, *Machine learning that matters*, 载于第29届国际机器学习会议论文集, ICML 2012, 2012, https://arxiv.org/abs/1206.4656. [41] A. Zunger, S. Wei, L. Ferreira, and J. Bernard, *Special quasirandom structures*, PHYSI- CAL REVIEW LETTERS, 65 (1990), pp. 353–356, https://doi.org/10.1103/PhysRevLett. 65.353.