

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Южный федеральный университет»

На правах рукописи



РУСАЛЕВ ЮРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ЛОКАЛЬНОЙ
АТОМНОЙ СТРУКТУРОЙ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ИХ
СТАБИЛЬНОСТЬЮ И КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
МЕТОДАМИ СУПЕРКОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
И МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ**

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Солдатов Александр Владимирович

Ростов-на-Дону

2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ТЕКСТЕ АББРЕВИАТУР И СОКРАЩЕНИЙ	3
СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ТЕМАТИКЕ ДИССЕРТАЦИИ	12
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	24
2.1 Методы молекулярной динамики и Монте-Карло	24
2.2 Потенциалы межатомного взаимодействия ReaxFF	25
2.3 Вычисления методом теории функционала электронной плотности.....	29
2.4 Методы машинного обучения для предсказания параметров синтеза... 30	30
2.5 Методы машинного обучения для предсказания энергии связи	32
2.6 Спектроскопия рентгеновского поглощения	32
3 РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ.....	36
3.1 Разработка потенциала ReaxFF для наночастиц AuPd.....	37
3.2 Моделирование взаимодействия наночастиц с CO – поиск активных центров адсорбции.....	54
3.2.1 Исследование центров адсорбции наночастиц Pd с помощью машинного обучения	54
3.2.2 Исследование центров адсорбции наночастиц PtSn	65
3.3 Анализ механических свойств тонких плёнок методами молекулярной динамики и машинного обучения.	75
3.3.1 Исследование механических свойств плёнок с помощью молекулярной динамики с потенциалом ReaxFF	75
3.3.2 Определение взаимосвязи между параметрами синтеза и механическими свойствами плёнок методами машинного обучения.....	82
3.4 Рентгеноспектральная диагностика локальной атомной структуры наночастиц в ходе каталитических реакций	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	103
Основные публикации автора по теме исследования	106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	108

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ТЕКСТЕ АББРЕВИАТУР И СОКРАЩЕНИЙ

НЧ – наночастица

МД – молекулярная динамика

МК – методы Монте-Карло

ПМП – полуэмпирические межатомные потенциалы

МО – машинное обучение

ИИ – искусственный интеллект

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

DFT – (*англ.* density functional theory) теория функционала плотности

GGA – (*англ.* Generalized Gradient Approximation) обобщенное градиентное приближение.

PBE – (*англ.* Perdew-Burke-Ernzerhof) функционал Пердью-Берк-Эрнзерхофа

RDF – (*англ.* Radial distribution function) радиальная функция распределения

ADF – (*англ.* Angular distribution function) угловая функция распределения

CN – (*англ.* Coordination number) координационное число

GCN – (*англ.* Generalized Coordination number) обобщённое координационное число

XAS – (*англ.* X-ray absorption spectroscopy) спектроскопия рентгеновского поглощения

XANES – (*англ.* X-ray absorption fine structure) спектроскопия рентгеновского поглощения в окологороговой области

EXAFS – (*англ.* extended X-ray absorption fine structure) спектроскопия рентгеновского поглощения в протяженной области

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

Ab initio – естественно-научный термин, обозначающий решение задач из первых принципов

In situ – естественно-научный термин, используемый для описания способа проведения измерения одновременно с происходящим явлением

Operando – естественно-научный термин, используемый для описания способа проведения измерения одновременно с происходящим явлением в условиях, близких к реальным технологическим условиям использования объекта измерения

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Разработка новых материалов является приоритетным направлением исследований для таких видов промышленности, как машиностроение, химическая промышленность, фармакология. Цикл разработки новых материалов может занимать десятки лет и включает в себя лабораторные методы получения первых образцов, оптимизацию процедуры синтеза, перевод в промышленное производство.

Усилия многих научных групп направлены на ускорение цикла разработки новых материалов. Узким местом в разработке материалов является большое количество экспериментальной работы, необходимое для достижения результата. Решением данной проблемы является *in silico* дизайн материалов, когда часть лабораторных экспериментов заменяется результатами численного моделирования. Применение квантовой механики позволяет рассчитывать пути и кинетику химических реакций, а также механические и электронные свойства твёрдых тел. Благодаря развитию суперкомпьютеров, большие вычислительные мощности дают возможность проводить широкий скрининг материалов с помощью *ab initio* квантово-механических расчётов. Например, анализируя базу кристаллических структур [1], такой подход позволяет найти структуры одновременно с прочностью алмаза и низкой хрупкостью [2]. Суперкомпьютерное моделирование методами молекулярной динамики и Монте-Карло позволяет уточнить структуру исследуемого материала. Данные методы позволяют симулировать технологические условия использования материала, вычислять его свойства, и одновременно с этим предоставляют визуальный контроль структуры. Благодаря высоко распараллеленным программным пакетам молекулярной динамики и современным потенциалам межатомного взаимодействия можно моделировать системы, состоящие из миллиарда атомов и более на протяжении наносекунд. В данной работе представлены подходы для многомасштабного моделирования свойств материалов с использованием потенциалов межатомного взаимодействия типа ReaxFF [3].

Потенциалы данного типа были использованы для анализа стабильности и механических свойств плёнок и наночастиц (НЧ), в том числе биметаллических НЧ, используемых в катализе [4].

Ускорение численных методов для систем с большим числом атомов и анализ больших объёмов вычислительных данных для прогнозирования ранее не изученных материалов достигается за счёт использования методов машинного обучения. Современные ансамблевые модели и нейронные сети позволяют находить закономерности в сложных нелинейных зависимостях результатов численного моделирования [5]. Несмотря на высокий потенциал практического применения до настоящего времени такие подходы практически не использовались в статистическом анализе результатов экспериментальных данных синтеза наноматериалов и скрининга активных центров каталитически активных наночастиц. Развитие новых подходов для прецизионных вычислений методом молекулярной динамики и применение методов машинного обучения для задач материаловедения обуславливают актуальность настоящей работы.

Также актуальными являются результаты *operando* диагностики работы нанокатализаторов при реалистичных технологических условиях. Макроскопические свойства наноматериалов, применяемых в промышленности, таких как тонкие плёнки или наночастицы, определяются локальной атомной или молекулярной структурой. Параметры синтеза значительно влияют на структуру таких материалов, а значит и на их свойства. Поэтому оптимизация параметров синтеза позволяет получать материалы с заранее заданными свойствами и ускоряет внедрение новых материалов в промышленность. Для того, чтобы подобрать оптимальные параметры синтеза, необходимо установить однозначную связь между структурой материала в реальных технологических условиях и его свойствами. Для *in situ* и *operando* исследования локальной атомной структуры используются такие экспериментальные методы, как рентгеноструктурный и рентгено-спектральный анализ, электронная микроскопия и поверхностно-

чувствительные зонды. Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS) с временным разрешением позволяет [6] исследовать локальное атомное окружение материалов в реальных технологических условиях. Данный метод чувствителен к определённым элементам и даёт возможность исследовать различные части системы независимо друг от друга. В настоящей работе спектроскопия рентгеновского поглощения при быстром переключении посылаемых реагентов применялась для анализа работы катализатора на основе высокодисперсных наночастиц меди на поверхности диоксида церия. Разработанная экспериментальная методика позволяет исследовать процессы на поверхности наночастиц при реалистичных технологических условиях. При использовании XAS и современных математических методов обработки спектров была определена локальная атомная структура нанокатализатора в окислительной и восстановительной атмосфере, что необходимо для дальнейшего усовершенствования промышленно значимых образцов. Таким образом, данное диссертационное исследование посвящено **актуальной теме** и направлено на развитие новых экспериментальных и теоретических методик, помогающих установить взаимосвязь между локальной атомной структурой материалов, их стабильностью и каталитическими свойствами.

Объектом исследования является локальная структура тонких плёнок, моно-, биметаллических наночастиц и её взаимосвязь с условиями синтеза и результирующими механическими, электронными и каталитическими свойствами.

Цель данного диссертационного исследования заключалась в разработке методики определения взаимосвязи между локальной атомной структурой наноматериалов, их стабильностью, механическими и каталитическими свойствами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка модельных потенциалов межатомного взаимодействия золото-золото, палладий-палладий и золото-палладий с ошибкой

предсказания энергии менее 0.005 эВ для моделирования систем с большим числом атомов.

2. Определение устойчивых конфигураций упорядочения и расчёт механических свойств сплава и наночастиц палладий-золото с помощью многомасштабного суперкомпьютерного моделирования.

3. Установление взаимосвязи между структурой активных центров на поверхности наночастиц палладия и платина-олово и энергией адсорбции молекул CO.

4. Тренировка модели машинного обучения для построения карт энергии адсорбции CO на поверхности наночастиц палладия разных размеров и формы.

5. Определение взаимосвязи между механическими свойствами тонких плёнок металла и температурой их отжига с помощью моделирования процесса наноиндентирования методом молекулярной динамики.

6. Определение взаимосвязи между параметрами синтеза и механическими свойствами наноразмерных покрытий на примере нитрида титана с помощью анализа большого объёма литературных данных методами машинного обучения.

7. Измерение и количественный анализ спектров рентгеновского поглощения с временным разрешением в режиме *in situ* для катализатора на основе наночастиц меди на подложке CeO₂ для уточнения механизма каталитического окисления CO.

Научная новизна. В ходе выполнения работ *впервые*:

- Разработан потенциал типа ReaxFF, предсказывающий изменение постоянной решётки, коэффициентов линейного расширения, объёмного модуля упругости и температуры плавления с изменением стехиометрии сплава палладий-золото.
- Получены данные об упорядочении и локальной атомной структуре наночастиц палладий-золото с характерным диаметром порядка

4 нм с помощью суперкомпьютерного моделирования гибридным методом молекулярной динамики и Монте-Карло.

- Разработана методика численного наноиндентирования методом молекулярной динамики для моделирования механических свойств.
- Собрана база данных результатов экспериментального нанесения тонких плёнок и методами машинного обучения проанализирована взаимосвязь между параметрами синтеза и механическими свойствами на примере магнетронного распыления покрытий нитрида титана.
- Проведены экспериментальные исследования структуры активных центров нанокатализатора меди на поверхности диоксида церия методом спектроскопии рентгеновского поглощения с временным разрешением при реалистичных технологических условиях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Построена аппроксимация потенциала межатомного взаимодействия для системы золото-палладий на основе метода ReaxFF. Данная параметризация воспроизводит экспериментальную зависимость параметра решётки сплава от концентрации золота с точностью в пределах 2%. Полученный потенциал аппроксимирует энергию связи атомов в периодических и наноразмерных сплавах с плотным упорядочением с величиной ошибки 0.005 эВ/атом на валидационном наборе расчётов методом теории функционала электронной плотности. Полученный результат позволяет исследовать процессы упорядочения в сплавах и биметаллических наночастицах состава AuPd.

2. Замена случайного метода выбора точек на адаптивный при построении обучающей выборки для аппроксимации энергии адсорбции CO позволяет сократить минимум в два раза размер тренировочного набора для алгоритма опорных векторов, чтобы достичь такое же значение величины ошибки аппроксимации. Обученный алгоритм позволяет предсказывать энергию адсорбции с ошибкой менее 0.08 эВ и конструировать карты вариации этой энергии на поверхности наночастиц палладия любого размера

и формы быстрее, чем с использованием теории функционала электронной плотности.

3. Разработана методика решения обратной задачи прогнозирования оптимальных параметров синтеза для получения требуемых механических свойств наноразмерных покрытий на примере нитрида титана с использованием методов машинного обучения и выборки из литературных данных. Натренированный алгоритм позволяет устанавливать закономерности между расстоянием от катода до подложки, остаточным давлением в вакуумной камере, напряжением смещения и свойствами материала, твёрдостью и модулем Юнга, с коэффициентом детерминации 0.8.

4. Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения за К-краем меди, измеренные в нестационарных условиях с временным разрешением в 0.5 с, позволили определить зарядовое состояние активных центров меди в катализаторе Cu/CeO₂ в реакции окисления CO. Установлено, что скорость окисления катионов Cu⁺ кинетически связана со скоростью окисления монооксида углерода. Было показано, что при отключении подачи кислорода окисление CO ниже 90 °C продолжает происходить благодаря промежуточным соединениям кислорода, связанным с активными центрами катализатора.

Практическая значимость полученных результатов заключается в возможности их применения для ускоренной разработки новых материалов. В диссертационной работе получены новые результаты по трём ключевым методикам, необходимым для рационального дизайна новых материалов. Первая – это многомасштабное суперкомпьютерное моделирование с использованием модельного потенциала ReaxFF для систем с большим числом частиц, которое позволяет прогнозировать стабильность и каталитическую активность поверхности каталитически активных моно и биметаллических наночастиц для гетерогенных реакций. Вторая методика устанавливает взаимосвязь между параметрами синтеза и полученными свойствами объектов, что продемонстрировано с помощью методов машинного обучения

на примере механических свойств наноразмерных покрытий на металлической подложке. Полученные результаты с помощью методов машинного обучения могут быть использованы для оптимизации параметров реальных физических установок синтеза, что обеспечит высокое качество синтезируемых материалов. Наконец, третья методика касается экспериментальной верификации результатов численного моделирования. В работе она продемонстрирована на примере мониторинга локальной атомной структуры активных каталитических центров гетерогенного катализатора Cu/CeO_2 для низкотемпературного окисления угарного газа.

Надёжность и достоверность полученных в работе результатов и сделанных заключений подтверждена публикациями в высокорейтинговых изданиях, индексируемых международными базами данных Scopus и Web of Science. Основные расчёты проведены с использованием современного и лицензионного программного обеспечения на суперкомпьютере “Блохин” Южного Федерального Университета. Обработка, анализ и интерпретация полученных результатов осуществлены с использованием современных методов обработки данных. Противоречия сформулированных результатов и положений с современными концепциями естественно-научных дисциплин и направлений отсутствуют.

Апробация основных результатов диссертации происходила на всероссийских и международных конференциях и школах: Международная конференция «ISYR “Умные материалы и установки мега класса» (Ростов-на-Дону, Россия, 2022), 17-ая Курчатовская междисциплинарная молодёжная научная школа (Москва, Россия, 2023), Международный симпозиум по трибологии “YarTribNord-2021” (Ярославль, Россия, 2021), 18-й Российский Симпозиум ФОАММ-2022 “Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования” (Новый Афон, Абхазия, 2022).

Публикации. По теме диссертации автором опубликовано 8 работ, из которых 6 – научные статьи в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и 2 тезиса докладов в материалах конференций.

1 ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ТЕМАТИКЕ ДИССЕРТАЦИИ

Гетерогенный катализ имеет первостепенное значение для промышленности, поскольку позволяет легко отделять продукты от катализатора. Поиск новых гетерогенных катализаторов, вероятно, является наиболее сложной проблемой, решаемой с помощью *ab initio* расчётов [7]. Сложность обусловлена множеством факторов, влияющих на катализ, таких как наличие нескольких путей реакции, зависящих от внешних условий, затруднённая природа поиска переходных состояний между продуктами и реагентами, невозможность учесть эффекты подложки и размера частиц для гетерогенных нанокатализаторов [8].

В большинстве промышленных применений, например, при окислении угарного газа, восстановлении CO_2 , расщеплении воды или активация метана, в качестве гетерогенных катализаторов используются металлы или оксиды металлов. Поэтому много усилий направлено на исследование каталитических свойств различных металлических сплавов, например, Ni-Co для реформинга метана [9], сплавы Гейслера для селективного гидрирования алкенов [10], Pt-Co для расщепления воды [11], Ir-Cu для реакции выделения кислорода [12], Ag-Au для окислительно-восстановительного катализа [13, 14], Pd-Sb для окисления этанола [15], Au-Pd и Rh-Pt для окисления CO [16, 17].

При разработке новых сплавов ученые опираются на базы данных по термодинамике сплавов и фазовым диаграммам [18]. Однако для свойств, связанных с поверхностью, или наноразмерных образцов эти базы не содержат достаточно данных, и *ab initio* моделирование открывает новые возможности повышения точности прогнозирования свойств.

Для ускоренного дизайна гетерогенных катализаторов на основе металлов и их сплавов применяется вычислительный скрининг материалов. Аналогично Томасу Эдисону [19] и Джакомо Чамичану [20], совершившим огромное количество экспериментов, современные учёные исследуют новые материалы более дешёвым способом – большим числом *ab initio*

экспериментов. Наиболее важным параметром скрининга катализаторов является энергия адсорбции продуктов, реагентов и всех возможных интермедиатов с поверхностью катализатора. С помощью *ab initio* методов рассчитывают энергии связи активных каталитических центров с адсорбированными на них молекулами, затем создают базу данных с полученными результатами и анализируют её методами статистики и машинного обучения. Полученные результаты указывают на лучшую структуру катализатора для конкретной реакции. Важно отметить, что каждый активный центр поверхности имеет свою локальную атомную структуру, поэтому крайне важно выявить те из них, которые приводят к наибольшей скорости реакции и наилучшему катализатору.

Существует несколько примеров каталитических процессов с полной *ab initio* характеристикой [21-23], а также успешного скрининга катализаторов с повышенной активностью и улучшенной селективностью [7, 24, 25]. Кроме того, эволюционные алгоритмы, использующие *ab initio* расчёты для вычисления энергии, способны определять структуры для заданных стехиометрий. Например, для нитридов титана кроме широко известных фаз Ti_2N и TiN были найдены стабильные при нормальных условиях структуры Ti_3N_2 , Ti_4N_3 и Ti_6N_5 [26].

Несмотря на это, полноценный дизайн материалов, учитывающий эффекты подложки и размерные эффекты нанокатализаторов, таких как поверхностное натяжение или стабильность поверхности при различных температурах, ограничен ввиду больших вычислительных затрат. Например, было показано, что рост нанотрубок зависит от фазовых переходов в Fe-C катализаторе [27]. Большинство *ab initio* методов основаны на диагонализации Гамильтониана для нахождения собственных чисел Кона-Шэма, а значит их вычислительная сложность растёт как $\sim O(N^3)$, где N – это число частиц. Помимо этого, *ab initio* расчёты металлических систем часто предсказывают упорядоченные соединения, которые могут оказаться труднодоступными из-за энтропийных и кинетических эффектов. Оценка термостабильности

структур и требует точной оценки различных энтропийных вкладов конкурирующих фаз, предсказываемых расчетами.

Данные проблемы могут быть решены с помощью применения расчётов молекулярной динамики и Монте-Карло вместе [28, 29]. Эти подходы позволяют учитывать температурные и кинетические эффекты. При использовании точных потенциалов межатомного взаимодействия, натренированных на *ab initio* данных, данные подходы позволяют проводить вычисления для систем с большим числом частиц с гораздо меньшими вычислительными затратами, а значит рассчитывать свойства реальных объектов, таких как наночастицы и тонкие плёнки.

Молекулярная динамика (МД) — это мощный инструмент для изучения материалов в реальных технологических условиях. Области его применения включают каталитические реакции [30], рост нанотрубок [31], диффузию в протонообменных мембранах [32], процессы износа [33]. Достижения в вычислительных методах и оборудовании позволяют моделировать системы с большим количеством частиц, с масштабом объектов модели от нанометра до субмикрона. Учет дислокаций, границ зерен и неоднородности поверхности на этих масштабах позволяет прогнозировать механическое и трибологическое поведение реальных материалов. Примеры соответствующих работ включают исследования коэффициента трения [34], тензора постоянных упругости [35], модуля Юнга [36], распространения трещин и движения дислокаций на атомном уровне [37].

Молекулярная динамика предоставляет возможность анализировать химические реакции, происходящие на границе газовой, жидкой и твердой фазы. Это особенно важно при изучении гетерогенного катализа на металлических поверхностях и их оксидах. Эта способность необходима не только для катализа, но и для моделирования множества наномасштабных процессов в сложных системах. В работе [38] были промоделированы формирование и разрыв металлических нитей, образующихся между электродами электрохимических ячеек. Эксперимент наноиндентирования

был воспроизведён в работе [39] с помощью молекулярной динамики. Авторы этой работы смогли детально показать процессы, протекающие между наконечниками алмазных инденторов и никелевыми поверхностями. Багри и др. [40] исследовали дефектообразование при восстановлении оксида графена. Моделирование выявило закономерности в реорганизации графенового листа во время восстановления, что позволило авторам определить более эффективные пути минимизации образования дефектов во время восстановления оксида графена. В работе [41] моделировали бомбардировку графеновых листов кислородом. Подобные исследования направлены на изучение свойств теплозащитных экранов космических аппаратов. Окисление металлических поверхностей были исследованы в работе [42]. С помощью МД были определены температуры и давления объёмного окисления НЧ Pd. Молекулярная динамика также применялась для моделирования адсорбции и диффузии водорода на поверхностях Pt [43], Pd [44] и Fe [45]. Явление адсорбции дополнительно продемонстрировано в работе [46], в которой авторы исследовали механизмы прикрепления, влияющие на реструктуризацию нанокристаллов TiO_2 . Помимо химии газовой фазы, существует множество исследований, посвященных реакционным процессам, протекающим в жидкой фазе. Рахаман и др. [47] описали таутомеризацию глицина в воде, который позже был использован для исследования адсорбции молекул глицина на поверхности TiO_2 . Перенос протонов в воде через графен был исследован Ахтилом и др. [32], где молекулярная динамика помогла установить, что перенос протонов возможен за счет атомных дефектов с концевыми гидроксильными группами в графеновом листе. Хатцель и др. [48] использовали молекулярную динамику для моделирования процессов в электрохимических источниках тока, работающих на градиентах солёности. Электроды таких ячеек по-разному ведут себя в различных электролитах, что и было показано с помощью МД.

Подходы МД чрезвычайно полезны для изучения динамических и кинетических свойств химических процессов. Однако некоторые химические

процессы имеют высокий барьер активации. Чем выше барьер активации, тем меньше вероятность, что он произойдет, а значит необходимо промоделировать значительное время. Например, отверждение эпоксидной смолы может занимать часы, что невозможно промоделировать методом МД. Эти ограничения послужили стимулом для разработки подходов Монте-Карло и ускоренной молекулярной динамики.

Методы МК в большом каноническом ансамбле (μVT) стохастически вставляют, удаляют и перемещают атомы в системе. Равновесное число атомов задаётся фиксированием химического потенциала резервуара атомов, т. е. свободной энергией, приходящейся на атом. Для ускорения достижения равновесия между шагами МК иногда используют шаги геометрической оптимизации или МД [30]. Данный подход был использован для моделирования поглощения кислорода, водорода и углерода кластерами Pd и Pt [44, 49-51], где были успешно зафиксированы переходы между объёмными и поверхностными фазами.

Выбор межатомного потенциала оказывает сильное влияние на результаты численного моделирования [52]. На данный момент существуют различные типы межатомных потенциалов. Самыми простыми и от этого не менее эффективными являются полуэмпирические межатомные потенциалы (ПМП). ПМП описывают взаимосвязь между энергией и геометрией с помощью набора относительно простых функций. В своей наиболее простой форме ПМП описывают молекулярные или конденсированные фазовые системы с помощью простых гармонических уравнений, описывающих растяжение и сжатие связей, и изгиб валентных углов, обычно дополненных ван-дер-ваальсовыми и кулоновскими взаимодействиями для описания не ковалентных взаимодействий. Относительная простота позволяет применять ПМП [53] к гораздо более крупным системам, чем *ab initio* методы. ПМП были разработаны для широкого спектра химических сред, включая углеводороды [54], белки [55] и многие неорганические системы [56, 57]. Однако они в основном применимы для систем, находящихся в равновесной конфигурации

или близкой к ней. Из-за своего эмпирического характера эти методы требуют, чтобы параметры, используемые в их потенциальных функциях, соответствовали набору данных, которые могут быть собраны из экспериментальных источников и/или подогнаны под *ab initio* расчёты. Кроме того, поскольку такие потенциалы описывают систему эмпирически, а не фундаментально, их следует применять только к системам, подобным тем, которые присутствуют в их обучающей выборке. Таким образом, качество и разнообразие обучающей выборки определяют применимость ПМП. За некоторыми исключениями, текущие методы ПМП обучаются только для систем, в которых связи остаются в пределах примерно 75% от их равновесного значения. По этой причине эти методы не могут описывать химические реакции, то есть разрыв и образование связей. Кроме того, форма функций, применяемая в этих потенциалах, не может корректно описывать значения энергии, близкие к порогу диссоциации молекулы.

Концепция порядка связи для межатомных потенциалов впервые была сформулирована Терсоффом [58], что открыло возможности для создания реакционно способных потенциалов. Эта концепция была использована Бреннером [59] для построения потенциала REBO. Данный метод позволил провести симуляции реакций в углеводородных системах с большим числом частиц. На протяжении многих лет REBO пользовался большой популярностью, но его переносимость на другие системы ограничена, поскольку он основан на относительно небольших обучающих наборах данных. Как и в потенциалах Бреннера, концепция порядка связи для вычисления энергии связи лежит в основе потенциалов ReaxFF. Порядки связей получаются из межатомных расстояний и постоянно обновляются на каждой итерации МД, что позволяет менять химические связи. Эти порядки связей включены во все ковалентные, т. е. энергетические вклады, такие как энергия валентного угла и торсионного угла. Данная форма потенциала гарантирует, что энергии и силы, связанные с этими членами, стремятся к нулю при диссоциации. Более того, ReaxFF описывает нековалентные

взаимодействия между всеми атомами, независимо от типа связи. Сильные короткодействующие отталкивающие/притягивающие не ковалентные взаимодействия описываются включением экранирующего члена в Ван-дер-Ваальсово и кулоновское взаимодействие. Идеология ReaxFF позволяет сконструировать потенциал, применимый к широкому спектру химических соединений. Чтобы обеспечить его переносимость на другие системы, при его разработке были приняты следующие общие принципы:

- Отсутствие скачков энергии или сил даже во время реакций.
- Каждый химический элемент описывается только одним типом атома потенциала.

Кислород в оксиде металла ReaxFF описывается теми же параметрами, что и кислород в органических молекулах. Например, это значит, что ReaxFF не имеет отдельных атомов углерода sp^2 и sp^3 , потенциал определяет гибридизацию атомов из их химического окружения. При правильной температуре и химической среде реакции будут происходить автоматически.

Таким образом, метод ReaxFF [60] является одним из наиболее эффективных потенциалов межатомного взаимодействия для системы с большим числом частиц. Комбинирование различных по своей природе вкладов в энергию позволяет нам применять этот тип потенциала одновременно и к металлам, и к органическим соединениям.

Сочетание МД моделирования и методов машинного обучения создает мощный подход к изучению сложных молекулярных и кристаллических систем, пониманию их динамики и прогнозированию их свойств. Это позволяет объединить атомистическую детализацию и эффективность вычислений, что ускоряет и повышает точность проектирования и поиска материалов. Наличие больших обучающих датасетов, развитие алгоритмов и резкий рост вычислительной мощности привели к скачку в применении машинного обучения. В настоящее время алгоритмы машинного обучения успешно используются для задач классификации, регрессии, кластеризации или уменьшения размерности больших данных [61]. Машинное обучение

показало удивительные результаты в различных областях, например, в игре "Го" [62], системах автономного управления автомобилем [63], распознавании изображений [64] и т.д. В результате огромная часть нашей повседневной жизни, например распознавание изображений и речи [65], поиск информации в Интернете [66], обнаружение мошенничества [67], фильтрация электронной почты/спама [68], оценка кредитоспособности [69] и многое другое осуществляется с помощью алгоритмов машинного обучения. Хотя исследования на основе данных, а точнее машинное обучение, уже имеют долгую историю в биологии [70] и химии [71], в области материаловедения они получили широкое распространение лишь недавно.

Традиционно эксперименты играли ключевую роль в поиске и характеристике новых материалов. Экспериментальные исследования должны проводиться в течение длительного времени на крайне ограниченном количестве материалов, так как предъявляют высокие требования к ресурсам и оборудованию. Из-за этих ограничений важные открытия происходили в основном благодаря человеческой интуиции или даже невнимательности и ошибкам [72]. Первая вычислительная революция в материаловедении была вызвана появлением вычислительных методов [73], особенно теории функционала электронной плотности (DFT) [74], моделировании методом Монте-Карло и молекулярной динамике, которая позволила исследователям гораздо эффективнее исследовать фазовое и композиционное пространство. Фактически, сочетание экспериментов и компьютерного моделирования позволило существенно сократить время и стоимость разработки материалов [75]. Постоянное увеличение вычислительной мощности и разработка более эффективных кодов также позволили проводить высокопроизводительные вычислительные исследования [76] больших групп материалов для отбора идеальных экспериментальных кандидатов. Эти крупномасштабные симуляции и расчеты вместе с экспериментальными высокопроизводительными исследованиями [77, 78] дают огромное количество данных, позволяющих использовать методы машинного обучения в материаловедении.

Технологии искусственного интеллекта открывают перспективу для беспилотных лабораторий [79], которые оптимизируют параметры синтеза и производят функциональные материалы с заданными свойствами. Автоматизированные системы [80] используют алгоритмы машинного обучения (МО) для решения нескольких основных задач: предсказания свойств неизвестных материалов на основе предыдущих наблюдений, анализа углубленных экспериментальных данных, реализации обратной связи от диагностики к синтезу. Такие автономные лаборатории применялись для синтеза тонких пленок, катализаторов и других неорганических материалов [81, 82].

Методы машинного обучения уже использовались, среди прочих подходов, для моделирования и прогнозирования механических и трибологических свойств материалов. Нельсон и др. [83] использовали данные из открытых источников для предсказания температуры Кюри для магнитных материалов по их химическому составу. Корт и др. [84] предсказали температуры фазовых переходов на основе ранее опубликованных данных. Группа исследователей [85] использовала байесовскую оптимизацию для циклически-замкнутой оптимизации синтеза пленки TiN. Хасан и др. [86] сообщают о статистически значимом прогнозе коэффициента трения и скорости износа на основе данных более 600 экспериментов из научной литературы и нескольких методов машинного обучения. В одной из недавних работ [87] алгоритм был обучен на данных более 300 статей и предсказал модуль Юнга для сложных по составу сплавов.

Несмотря на 30-летнюю историю, использование искусственного интеллекта (ИИ) для разработки катализаторов [88, 89] оказало лишь небольшое влияние на открытие эффективных гомогенных или гетерогенных катализаторов, приготовленных в соответствии с методологией, требующей большого объема данных. Основными препятствиями для использования методов с интенсивным использованием данных для проектирования катализаторов являются отсутствие универсальных наборов данных для

каталитической активности и селективности, а также наличие лишь нескольких дескрипторов. Однако был достигнут некоторый прогресс в прогнозировании структур каталитически важных материалов, таких как интерметаллические соединения, оксиды металлов и цеолиты, с использованием как высокопроизводительных расчетов DFT, так и МО. В исследовании [90] Мар и др. использовали методы машинного обучения, в частности метод опорных векторов, для предсказания кристаллической структуры для бинарных сплавов. Модель достигла высокой чувствительности и точности классификации соединений с различными типами строения. Метод МО успешно предсказал кристаллическую структуру нового соединения RhCd, что впоследствии было подтверждено экспериментально. Это говорит о том, что МО может быть точным инструментом для предсказания кристаллических структур в интерметаллических соединениях. Седер и др. [91] использовали машинное обучение и высокопроизводительные вычисления для изучения химического пространства тройных оксидов, что привело к идентификации 355 новых соединений с предсказанными кристаллическими структурами и стабильностью. Способность определять, какие типы структур возникают в результате синтеза, была бы важным инструментом в материаловедении. Однако найти этот тип конкретной информации сложно из-за того, что разные методы синтеза могут генерировать одни и те же типы продуктов. Недавно Оливетти [92] и его коллеги разработали превосходный метод на основе машинного обучения, который решает эту проблему. В этом подходе агрегированные параметры синтеза были сначала рассчитаны с использованием данных, извлеченных из более чем 640 000 публикаций с использованием алгоритмов обработки естественного языка и МО. Затем в обработку вводили набор табличных и сопоставленных параметров синтеза, связанных с 30 известными оксидными системами. Научная проверка схемы проводилась путем краткого сравнения агрегированных данных в предоставленном наборе данных с известными параметрами. Например, для

TiO₂ наблюдалось частое использование температур, близких к фазовому превращению анатаза в рутил. Также алгоритмы машинного обучения использовались для обнаружения сложных закономерностей, встроенных в большое количество данных, накопленных для цеолитов [93, 94]. Например, в новаторских исследованиях применения машинного обучения для исследования цеолитов Блайстен-Барояс и др. [95-97] разработали модель, основанную на данных, которая способна классифицировать и предсказывать топологические типы цеолитов с высокой точностью с использованием девятимерного вектора признаков, включая топологические дескрипторы, полученные в результате вычислений, вместе с некоторыми физическими и химическими свойствами цеолитов. Блей и др. [98] показали, что теория возмущений в сочетании с МО является мощным подходом для предсказания влияния условий обескремнивания на свойства цеолитов ZSM-5. Соответственно, модели МО позволяют прогнозировать свойства запрашиваемого материала или соединения, начиная со свойств для эталона, а затем добавляя операторы возмущения для измерения отклонений от эталона.

Спектроскопия рентгеновского поглощения – это отличный инструмент для получения данных о локальной структуре материалов. Данные о структуре и свойствах материалов, полученные с помощью компьютерного моделирования и машинного обучения, часто используют для расшифровки экспериментальных XAS спектров. Таким образом, эти методики дополняют друг друга и ускоряют разработку новых материалов. Измерение XAS спектров в режиме *in situ/operando* позволяет исследовать материалы при различных температурах, давлениях и составах атмосферы. Стоит отметить, что уже на заре рентгеновской спектроскопии, когда первые спектры регистрировали на фотопластинки, ученым потребовалось разработать специальные ячейки, позволяющие измерять образцы в контролируемых условиях. Для этих целей в 1931 году Ханвальт [99] создал кварцевую ячейку, чтобы измерять XAS спектры молекул в газовой фазе. С появлением синхротронов Лайтл [100] совместно с компанией Exxon разработал одну из

первых ячеек для диагностики катализаторов. На сегодняшний день существуют различные конструкции экспериментальных ячеек, позволяющих измерять спектры XAS при высоких температурах и давлениях [101, 102], анализировать продукты реакции с помощью масс-спектрометра [103], одновременно измерять XAS, рамановские [104] и инфракрасные [105] спектры. Кроме того, разработаны специальные окна, пропускающие низкоэнергетическое рентгеновское излучение. Например, ячейка Бокховена и др. [106] пропускает излучение в диапазоне от 1.3 до 3 кэВ, что позволяет измерять спектры за К краем поглощения хлора.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Методы молекулярной динамики и Монте-Карло

Расчёты МД проводились в программном пакете LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [107] с библиотекой `reax/c` [108]. Визуализация результатов осуществлялась с помощью программ OVITO [109] и VESTA [110]. Высокая производительность пакета LAMMPS достигается за счёт разбиения атомов на кластеры и параллельного вычисления каждого кластера. Для разбиения строятся списки соседей. В список соседей заносятся все пары атомов, находящиеся на расстоянии обрезки конкретного потенциала ReaxFF плюс 0.2 \AA . Список соседей обновлялся каждые 10 шагов молекулярной динамики.

Модель, использованная в расчетах механических свойств плёнок, представляла собой поверхность гранцентрированной кубической (ГЦК) пленки кобальта с постоянной решетки 3.42 \AA и размерами $50 \times 50 \times 24 \text{ \AA}$. Периодические граничные условия задавались только в плоскости, перпендикулярной индентору. Использовался ансамбль NVE с термостатом Берендсена [111] с параметром демпинга 100 фс. В использованной модели индентор представлял собой абсолютно твёрдый шар, который плавно перемещается вдоль оси, перпендикулярной плоскости плёнки, к нижней границе пленки, а затем возвращается в исходное положение по той же траектории. На каждом временном шаге измерялась сила F , действующая на индентор, определяемая уравнением (1):

$$F(r) = -K(r - R)^2 \quad (1)$$

где K – константа взаимодействия, r – расстояние между атомом и центром индентора, R – его радиус. Сила F не включает в себя члены ответственные за притяжение, и равна нулю при $r > R$. Остальные параметры расчета приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Параметры индентора в численном эксперименте

Радиус индентора	10.5 Å
Максимальная глубина погружения	7 Å
Скорость погружения	10 м/с или 0.1 Å/пс
Константа взаимодействия материала индентора с атомами плёнки K	10 эВ/Å ²
Температура образца в процессе наноиндентирования	10 К

В данном исследовании мы использовали разработанный в работе [112] потенциал для металлического кобальта, чтобы описать кристаллическую структуру, поверхность плёнки и различные дефекты кристаллической решетки. При параметризации этого потенциала были учтены значения энергии для различных кристаллических фаз и поверхностей, а также компоненты тензора упругих постоянных и значения энергии для дефектов упаковки, вакансий, поверхностных дефектов кобальта. Данный потенциал лучше отражает свойства поверхности кобальта, чем аналогичный EAM-потенциал.

МД расчёты систем палладий-золото проходили в кубических ячейках с ребром, равным 10 параметрам решётки, исследуемых систем. Данные расчёты проходили с применением термостата Нозе-Гувера и баростата с константой демпинга 3 фс. Шаг по времени составлял 0.1 фс. Для исследования упорядочения в системах палладий-золото использовался метод Монте-Карло для перестановки атомов. Моделировалось 2048 атомов для объемных систем (ГЦК ячейки 8×8×8) и 2214 атомов для сферических наночастиц. В процессе исследования процессов упорядочения температура понижалась с 800 К (для объемных систем) и 1200 К (для наночастиц) до 20 К с шагом 10 К. После каждого шага охлаждения или нагрева проводились расчеты МК со 150 попытками перестановок на атом.

2.2 Потенциалы межатомного взаимодействия ReaxFF

Потенциалы межатомного взаимодействия типа ReaxFF используют формализм порядка связи в сочетании с учётом других нековалентных взаимодействий для описания как химических реакций, так и прочих

статических событий между атомами. Это позволяет ReaxFF точно моделировать как ковалентные, так и электростатические взаимодействия для широкого спектра материалов. Различные вклады в общую энергию системы для потенциалов ReaxFF можно описать следующей формулой:

$$E = E_{bond} + E_{over} + E_{angle} + E_{tors} + E_{Coul} + E_{vdW} + E_{spec} \quad (2)$$

Функция E_{bond} является непрерывной и зависит от межатомного расстояния. Она описывает энергию, связанную с образованием связей между атомами. E_{angle} и E_{tors} представляют собой энергии, связанные с трёх и четырёх частичными взаимодействиями соответственно. E_{over} представляет энергетический штраф, который предотвращает излишнюю координацию атомов. E_{Coul} и E_{vdW} представляют электростатический и дисперсионный вклады в энергию, рассчитанные для всех атомов независимо от расстояния между ними. E_{spec} включает вклады, важные для конкретной данной системы, которые учитываются, когда это необходимо. Например, это поправки для стабилизации тройной связи или не поделённых электронных пар.

Как показано на рисунке 2.1, потенциал делится на вклады, зависящие от порядка связи и независимые вклады.

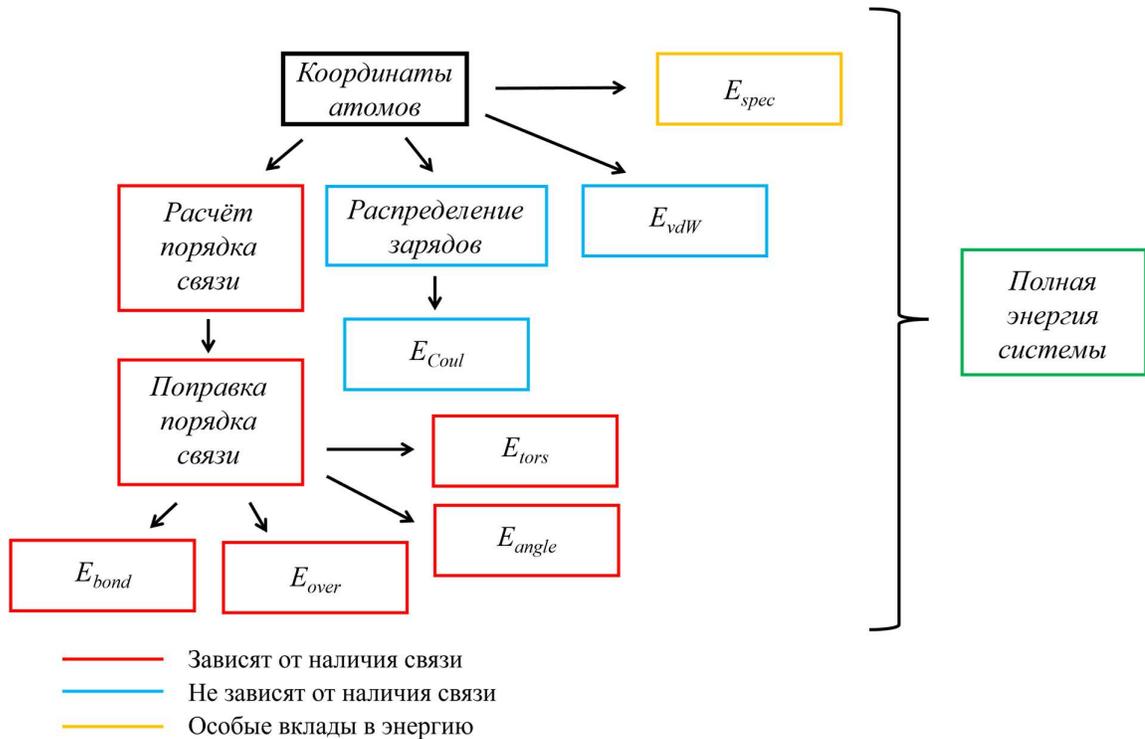


Рисунок 2.1 – Различные вклады в энергию потенциалов типа ReaxFF

Порядок связи рассчитывается непосредственно из межатомного расстояния по эмпирической формуле 3:

$$BO_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} = \exp \left[p_{bo1} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}} \right)^{p_{bo2}} \right] + \exp \left[p_{bo3} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}} \right)^{p_{bo4}} \right] + \exp \left[p_{bo5} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo6}} \right] \quad (3)$$

где BO_{ij} — порядок связи между атомами i и j , r_{ij} — межатомное расстояние, r_0 — равновесные длины связи, p_{bo} — эмпирические параметры. Формула 3 является непрерывной, не содержит разрывов. Это дает дифференцируемую поверхность потенциальной энергии, необходимую для расчета межатомных сил. Этот метод учета порядка связей учитывает характеристики ковалентных взаимодействий на больших расстояниях в структурах с изменением химической связи. Он позволяет точно прогнозировать энергетические барьеры реакций. Для большинства элементов дальность ковалентных взаимодействий составляет 5 Å, что достаточно, чтобы учесть даже слабые

ковалентные связи. Это значение можно увеличивать для элементов с большими ковалентными радиусами. Однако, чтобы избежать ложных связей между несвязанными соседними атомами, такими как соседние атомы водорода в молекуле метана, необходимо внести коррекцию на порядок связи. Энергия связи и деформация валентного угла, зависящие от порядка связи, рассчитываются непосредственно на основе скорректированного порядка связи. На каждом этапе моделирования молекулярной динамики применяется схема для вычисления частичных атомных зарядов, которые затем используются для учета кулоновских взаимодействий. Важно отметить, что в методе ReaxFF несвязанные и связанные члены рассчитываются независимо друг от друга. Нет передачи информации между членами, зависящими от порядка связи, и членами, описывающими Ван-дер-Ваальсовы и Кулоновские взаимодействия. Этот метод можно применять к разнообразным материалам и молекулам, включая как преимущественно ковалентные, так и ионные материалы, без исключений.

Параметры потенциалов палладий-золото, рассмотренных в данной работе, были натренированы с помощью алгоритма эволюции и адаптации ковариационной матрицы (CMA-ES) [113], реализованного в программном пакете AMS [114]. Тренировка останавливается, когда размер шага становится меньше 10^{-6} для каждого параметра или прошло более 10000 шагов. Всего 72 параметра были одновременно натренированы на обучающей выборке со 100 точками в популяции. Поскольку алгоритм CMA-ES является стохастическим, было выполнено 80 попыток, чтобы найти наилучшие параметры потенциала. Обучающая выборка состояла из 1014 *ab initio* расчетов и содержала уравнения состояния для гранцентрированной кубической (ГЦК), объемно-центрированной кубической (ОЦК), гексагональной с плотной упаковкой (ГПУ) и простой кубической решёток, ГЦК- и ОЦК-структуры с различными атомными смещениями и перестановками атомов Au и Pd среди узлов решетки, энергии димеров Au-Au, Au-Pd и Pd-Pd, энергии поверхностей и наночастиц. В состав структур входили сплавы Au-Pd с 0, 25, 50, 75 и 100 ат.

% Pd, которые далее обозначаются как AuPd0, AuPd25, AuPd50, AuPd75 и AuPd100 соответственно.

2.3 Вычисления методом теории функционала электронной плотности

Все квантово-механические расчёты были выполнены с использованием пакета Vienna ab initio package (VASP 5.4) [115]. Волновая функция в области атомного ядра была описана методом проектор-присоединенных волн [116]. Обменно-корреляционный функционал рассматривался в приближении обобщенного градиента (GGA) в форме Пердью-Бекке-Эрнцхофа [117]. Конфигурации валентных электронов для атомов Pd и Au: s^1d^{10} и s^1d^9 соответственно. Базис включал плоские волны с кинетической энергией до 500 эВ. Был использован метод размывания электронных уровней Метфесселя-Пакстона [118] 1 порядка с электронной «температурой» 0.2 эВ. Сетка Монхорста-Пака $2 \times 2 \times 2$ [119] была использована для расчётов суперъячеек с ГЦК структурой размером $3 \times 3 \times 3$. Расчет поверхностей (001) был выполнен с использованием Г-центрированной сетки $4 \times 4 \times 1$ для ГЦК-ячеек размером $3 \times 3 \times 3$. Для моделирования поверхности был добавлен промежуток вакуума высотой 38 Å вдоль направления z, что соответствует размеру суперячейки приблизительно $12.5 \times 12.5 \times 50$ Å. Наночастицы диаметром ≈ 17 Å (~ 200 атомов) моделировались в кубических ячейках с ребром 42 Å. Расчёт наночастиц проводился с использованием Г-центрированной однородной сетки $1 \times 1 \times 1$.

Для исследования адсорбции молекул CO координаты атомов в нанокластерах оптимизировали с точностью не менее 0.05 эВ/Å для сил. Методом конечных разностей были рассчитаны частоты колебаний молекул CO. Для этого использовали смещения ± 0.02 Å в трех направлениях. В расчётах частот все атомы металла на расстоянии более 3 Å от атома углерода молекулы CO были заморожены. Энергию адсорбции $E_{\text{adsorption}}$ CO рассчитывали по формуле:

$$E_{adsorption} = E_{total} - N_{CO} * E_{CO} - E_{cluster} \quad (4)$$

где E_{total} — полная энергия, N_{CO} — число молекул CO, E_{CO} — энергия молекулы CO, $E_{cluster}$ — энергия кластера с учетом поверхностных дефектов, вызванных адсорбцией CO. Для учета этих эффектов при завершении расчета геометрической оптимизации кластера молекула CO была удалена, а равновесная структура кластера и его полная энергия рассчитывались без молекулы.

2.4 Методы машинного обучения для предсказания параметров синтеза

Линейные модели в физике являются наиболее распространенными, поэтому мы попробовали применить их в первую очередь. Мы применили метод гребневой регрессии [120], который представляет собой разновидность линейной регрессии с регуляризацией Тихонова. Гребневая регрессия не приводит к сильному переобучению и является одним из самых простых и широко используемых алгоритмов МО. В случае плохого качества линейной аппроксимации зависимость может описываться нелинейной моделью. Для выявления таких зависимостей был использован метод опорных векторов (SVM) в регрессионной форме (SVR) с RBF-ядром [121]. Оригинальный SVM был разработан для решения задач бинарной классификации путем нахождения оптимальной разделительной полосы между классами. SVR с RBF-ядром является нелинейным обобщением SVM для решения задач регрессии. Также был рассмотрен метод Extra Trees, который строит кусочно-линейную аппроксимацию. Extra Trees объединяет прогнозы нескольких деревьев решений и демонстрирует лучшую производительность по сравнению с другими алгоритмами ансамблевых деревьев [122]. В отличие от Random Forest, Extra trees использует всю обучающую выборку и выбирает точки ветвления для разбиения случайным образом. Эти отличия позволяют Extra trees уменьшить смещение и дисперсию предсказаний. В данной работе использовались реализации из библиотеки scikit-learn Python (RidgeCV, SVR и

ExtraTreesRegressor). Перед построением модели все значения данных в обучающей выборке были нормализованы. В таблице 2.2 приведены оптимальные параметры для алгоритмов SVM и ExtraTrees. Оптимизация параметров основывалась на качестве предсказания модели. Параметр регуляризации для линейной модели подбирался автоматически из набора (0.001, 0.01, 0.1, 1, 10, 100).

Таблица 2.2 – Подобранные оптимальные параметры для алгоритмов машинного обучения

Модель	Параметры
ExtraTrees	n_estimators: 100 max_depth: unlimited min_samples_leaf: 1 min_samples_split: 2 bootstrap: False
SVM	kernel: rbf C: 10 epsilon: 0.1

Для оценки качества прогнозирования модели машинного обучения использовалась кросс-валидация. При кросс-валидации вся обучающая выборка делится на K частей, где одна из них используется для проверки модели, а остальные для обучения, эта процедура повторяется K раз, а итоговой оценкой является среднее значение всех проверок. Эксперименты из всех статей были перемешаны, и одинаковые по размеру подвыборки экспериментов были использованы в 10-кратной кросс-валидации. Такое смешивание было призвано уменьшить влияние скрытых параметров экспериментов из разных статей. Качество предсказаний оценивалось с помощью метрики R^2 :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(y_i - f_i)^2}{\sum(y_i - m)^2} \quad (5)$$

где y_i и f_i ($i = 1, \dots, n$) – истинное и предсказанные значения целевого свойства, а m – среднее значение y_i . $R^2 = 1$ соответствует полному согласию между предсказанными и истинными значениями. $R^2 = 0$ и отрицательное значение свидетельствует об отсутствии зависимости между исследуемыми дескрипторами.

2.5 Методы машинного обучения для предсказания энергии связи

Использовались линейные и ансамблевые методы, такие как Ridge, Lasso, дерево решений, SVM, Gradient boosting, Extra trees, XGBoost, AdaBoost и Random Forest библиотеки Scikit-learn [123] языка Python. Эти методы были обучены для предсказания энергии связи молекулы CO на кластере Pd. Для защиты этих линейных методов от переобучения использовались модификации RidgeCV и LassoCV.

Качество предсказаний оценивалось с помощью трех метрик качества (уравнения 6–8): R^2 , средняя абсолютная ошибка (MAE) и средняя квадратичная ошибка (MSE):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(E_i - Ep_i)^2}{\sum(E_i - m)^2} \quad (6)$$

$$MAE = \frac{1}{N} \sum |E_i - Ep_i| \quad (7)$$

$$MSE = \frac{1}{N} \sum (E_i - Ep_i)^2 \quad (8)$$

где E_i – значения энергии, полученные *ab initio*, Ep_i – значения, предсказанные МО, m – среднее значение энергии.

2.6 Спектроскопия рентгеновского поглощения

Эксперименты по измерению спектров рентгеновского поглощения проводились на станции SuperXAS швейцарского синхротрона SLS (PSI, Виллиген, Швейцария). Энергия пучка, падающего на образец, выбиралась монохроматором Si (111), встроенным в канал, из полихроматического луча, исходящего от поворотного магнита с индукцией 2.9 Тл. Подавление высших

гармоник и коллимация осуществлялись зеркалом с кремниевым покрытием, расположенным перед монохроматором, а фокусировка — тороидальным зеркалом с родиевым покрытием. Для обнаружения Cu *K* краёв поглощения мы откалибровали линию на ванадиевой (*K*-край при 5465 эВ) и медной фольгах (*K*-край при 8979 эВ). Размер пучка рентгеновских лучей на образце составлял около 1.5 мм в горизонтальном направлении и 0.5 мм в вертикальном направлении с суммарным потоком около $(3-7) \times 10^{11}$ ф/с. В качестве стандартов были измерены спектры фольги из металлической меди, а также спектры следующих соединений: CuO, Cu₂O и Cu(NO₃)₂·6H₂O. Спектры измерялись в режиме флуоресценции, так как образец слишком сильно поглощал рентгеновское излучение. Флуоресценция от образца регистрировалась полупроводниковым детектором с 5 датчиками. Мы использовали титаносодержащие и никельсодержащие фильтры для подавления упругого рассеяния при измерении сигналов флуоресценции. Для регистрации интенсивности пучка до образца использовалась ионизационная камера. Для сравнения локальной структуры меди в катализаторе Cu/CeO₂ с эталонными образцами проводили предварительную обработку катализатора в определенных условиях, охлаждая его до 39-40 °С в той же газовой атмосфере и измеряя *in situ* спектры поглощения за *K*-краем Cu. Анализ EXAFS-спектров проводили с помощью программного пакета Demeter [124] и подгоняли Фурье-преобразованный k^3 -взвешенный сигнал для $k = 3-11 \text{ \AA}^{-1}$ с $dk = 1$ и $R = 1-3 \text{ \AA}$ с $dR = 0.5$.

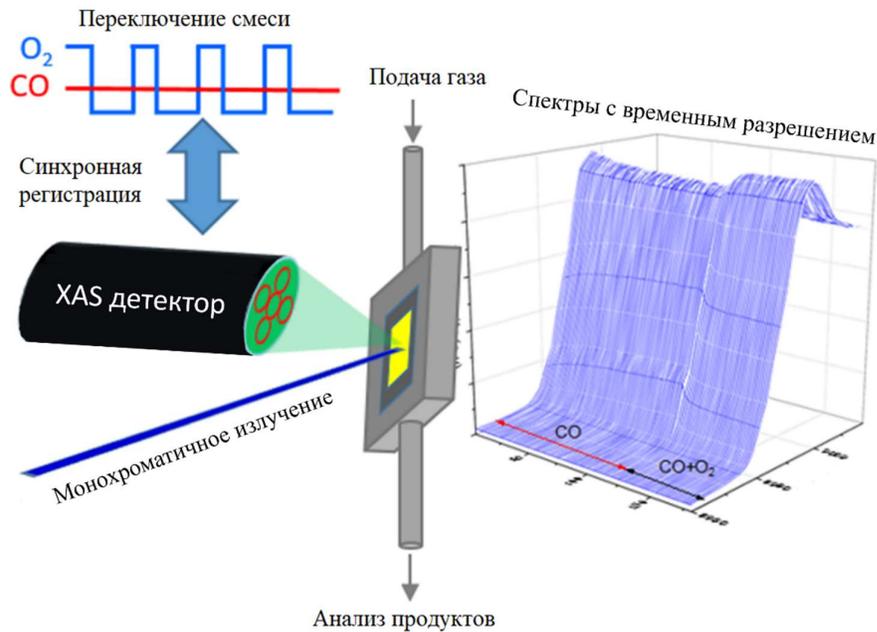


Рисунок 2.2 – Схема экспериментальной установки для проведения *in situ/operando* XAS-исследований гетерогенных катализаторов с временным разрешением в проточной реакторной ячейке

Схема установки для XAS исследований *in situ/operando* с временным разрешением, использованная в данной работе, показана на рисунке 2.2. Катализатор был предварительно прокален в 4% кислороде при 300 °С. Поток газа проходил через катализатор в вертикальном направлении. Мы использовали два картриджных нагревателя и контроллер для поддержания температуры ячейки ($24-400 \pm 1$ °С). Температуру слоя катализатора измеряли дополнительной термопарой, расположенной посередине слоя катализатора. В качестве рентгенопрозрачного материала для окошек использовались графитовые фольги толщиной 150 мкм. Установка дозирования газа состояла из регуляторов массового расхода (El-Flow, Bronkhorst). Во время нестационарных экспериментов мы использовали два трехходовых соленоидных клапана (Parker) для переключения между двумя газовыми смесями (1% CO и 4% O₂ в аргоне против 1% CO в аргоне), проходящими через ячейку и байпасом с постоянным потоком (50 мл/мин).

Разность давлений между ячейкой и байпасом была менее 100 мбар, и мы дополнительно уменьшили ее до 2 мбар с помощью игольчатого регулятора обратного давления, расположенного на байпасе. Мы проанализировали газ на выходе из ячейки с помощью масс-спектрометра (OmniStar GSD 320, Pfeiffer) и отслеживали отношения массы к заряду (m/z) 28, 32, 40 и 44, соответствующие CO, O₂, аргону и CO₂ соответственно. Мы количественно определили конверсию CO, используя сигнал CO₂ (m/z 44), деленный на сигнал аргона (m/z 40). Для калибровки масс-спектрометра использовали смесь 1% CO₂ в аргоне. В ходе кинетических испытаний исследовали каталитическую активность катализатора Cu/CeO₂ в потоке газовой смеси, содержащей 0.25–4 % CO и 3–16 % кислорода при 39–90 °C. Конверсию CO обычно поддерживали ниже 30% для обеспечения равномерной реакционной способности всего слоя катализатора. Состояние катализатора исследовали с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения в середине слоя катализатора.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

Ускоренная разработка материалов

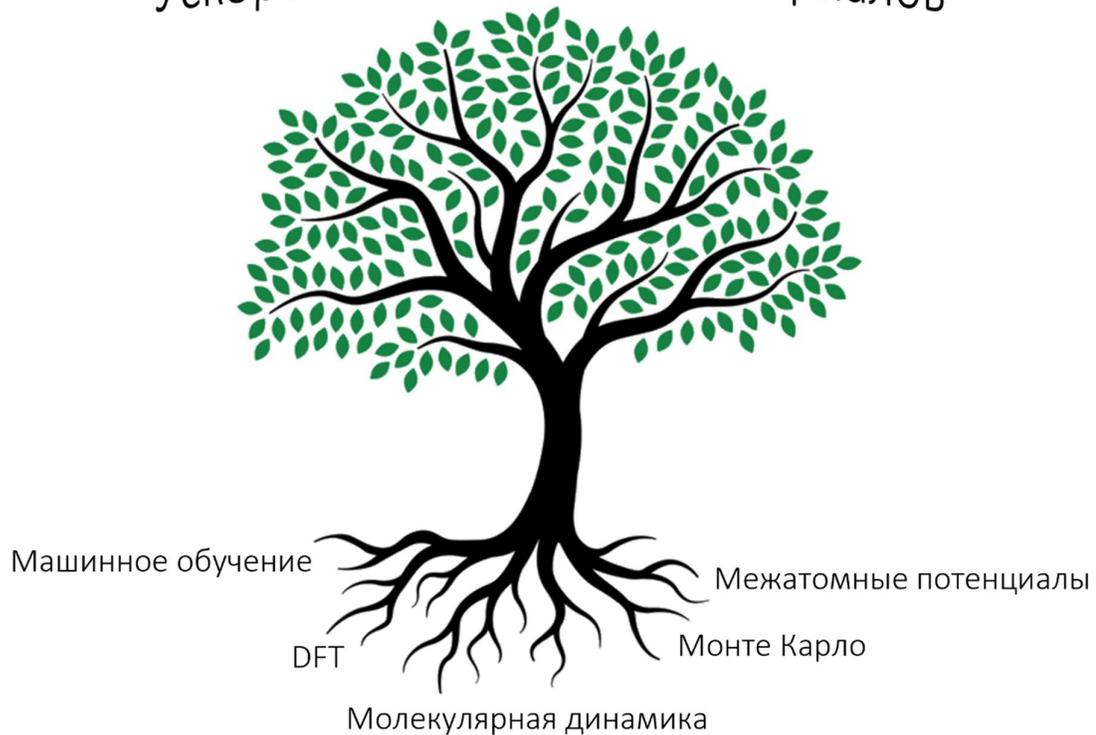


Рисунок 3.1 – Основные методики для ускоренной разработки материалов

Известно, что лимитирующим фактором технического развития и научно-технического прогресса является палитра материалов, применяемых в промышленности. Ускоренная разработка новых материалов, в том числе катализаторов, требует решения ряда фундаментальных и прикладных проблем. Среди таковых – установление закономерностей между структурой и свойствами, подбор параметров промышленных установок синтеза, установление механизмов реакций, а значит причин деградации и методов регенерации материалов. Для решения такого широкого круга задач недостаточно использовать лишь некоторый ограниченный набор подходов. Напротив, весьма перспективна синергия теоретических и экспериментальных методик. На рисунке 3.1 показаны методики, использованные в данной работе, которые могут являться основанием для ускоренной разработки материалов. Так, весьма ценные выводы могут быть получены из DFT расчётов, однако их алгоритмическая сложность остро ставит вопрос о производительности

современных машин. Элегантным решением данной проблемы может выступать аппроксимация межатомных взаимодействий аналитическими и другими представлениями, то есть создание межатомных потенциалов. Так, в разделе 3.1 данной работы представлено исследование структуры и свойств актуальных для промышленности биметаллических НЧ AuPd.

3.1 Разработка потенциала ReaxFF для наночастиц AuPd

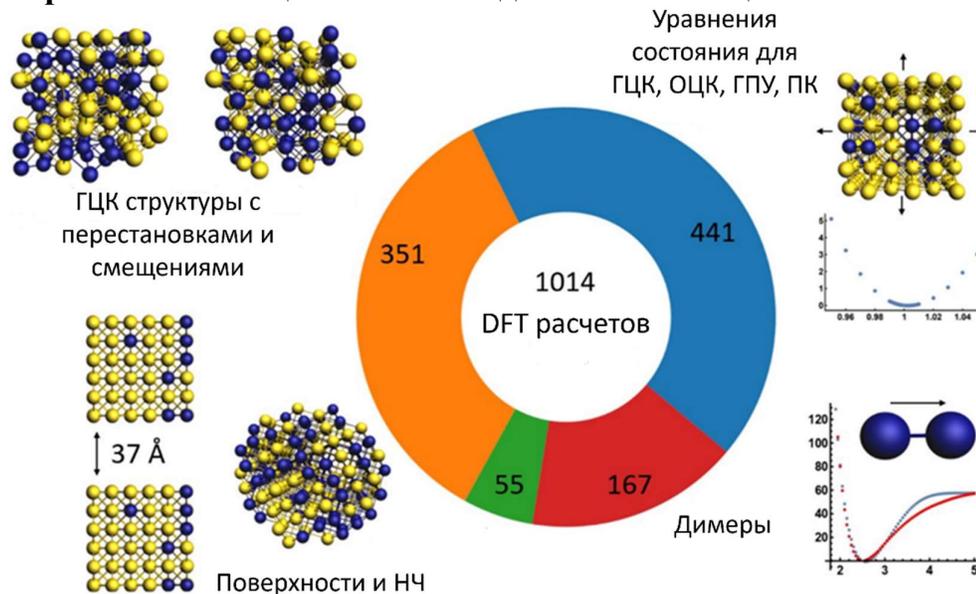


Рисунок 3.2 – Схематическое изображение выборки для тренировки потенциала ReaxFF Au-Pd

При разработке межатомного потенциала ReaxFF мы придерживаемся подхода Шин и др. [125], которые включили трёхчастичные взаимодействия в рассмотрение сплавов Ni-Cr, что позволило достичь более высокой точности в описании их механических и тепловых свойств. Важность трёхчастичных взаимодействий подтверждается тем, что без них не выполняется соотношение Коши для упругих констант Au и Pd, которое должно выполняться для centrosymmetric структур [126], а также расчетами расширения кластеров на основе DFT [127]. Действительно, мы пробовали тренировать потенциалы ReaxFF для системы Au-Pd без трёхчастичных взаимодействий, но получили неудовлетворительные результаты.

Таблица 3.1 - Сравнение относительной стабильности различных объемных фаз сплавов Au-Pd: гранцентрированной кубической (ГЦК), объёмцентрированной кубической (ОЦК), простой кубической (ПК) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ)

Разность энергий, ккал/(моль*ат)		DFT	RF1	RF2	RF3	RF4
$\Delta E_{\text{ОЦК-ГЦК}}$	AuPd0	0.3888	0.4834	0.5014	0.4225	0.4381
	AuPd50	1.1281	0.7733	0.7226	0.3883	0.9224
	AuPd100	0.8257	0.8975	0.7716	0.9325	0.9814
$\Delta E_{\text{ПК-ГЦК}}$	AuPd0	9.9999	15.863	10.998	17.389	15.606
	AuPd50	10.038	17.780	16.186	18.471	18.700
	AuPd100	11.044	17.250	19.630	16.701	15.091
$\Delta E_{\text{ГПУ-ГЦК}}$	AuPd0	0.3835	0.3679	0.3782	0.3718	0.3722
	AuPd100	0.8183	0.7121	0.3351	0.3451	0.4618

Параметры потенциала ReaxFF оптимизировались на основе выборки, рассчитанной с помощью DFT. Схематичное изображение выборки представлено на рисунке 3.2. Всего в ходе обучения было получено 80 различных потенциалов ReaxFF, многие из которых показали хорошее качество предсказаний энергий тренировочного набора данных. Окончательный отбор потенциалов проводился путем оценки их эффективности на валидационном наборе данных. Валидационный набор включал 225 и 100 ГЦК и ОЦК структур соответственно, а также 42 наночастицы, которые имели различные перестановки атомов Au и Pd между узлами решетки и различные смещения от идеальных положений. Таким образом, мы выбрали четыре ReaxFF потенциала, которые имеют схожую эффективность как для обучающих, так и для валидационных наборов данных. В дальнейшем мы обозначаем эти потенциалы ReaxFF как RF1, RF2, RF3 и

RF4. Сравнение полученных потенциалов приведено в таблицах 3.1 и 3.2 и на рисунках 3.3–3.5.

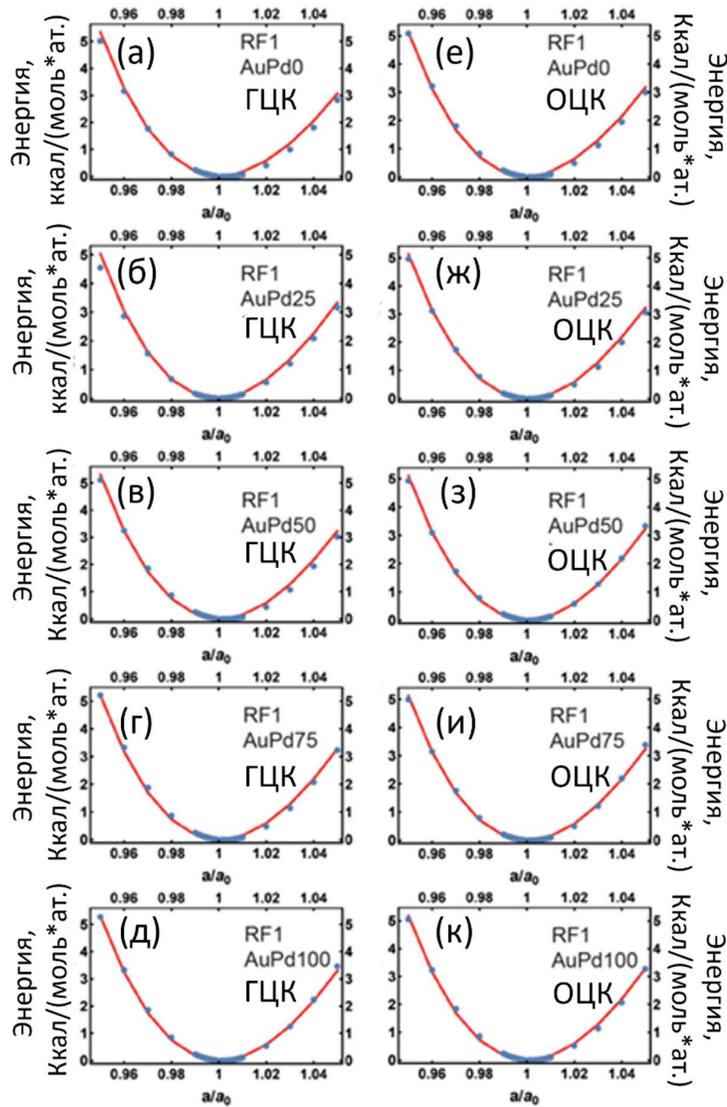


Рисунок 3.3 – Сравнение расчетов ReaxFF (синие точки) с использованием потенциала RF1 с DFT (красные линии) для структур (а - д) ГЦК и (е - к) ОЦК

На рисунке 3.3 показано изменение энергии на атом в зависимости от равномерного сжатия a/a_0 параметра решетки a вокруг равновесного значения a_0 . ReaxFF-потенциал RF1 демонстрирует отличное согласие с расчетами DFT для ГЦК и ОЦК структур с различными концентрациями Pd. Характеристики других потенциалов ReaxFF RF2, RF3 и RF4 аналогичны RF1. В таблице 3.1

приведены относительные энергетические различия между различными объемными фазами для различных концентраций Pd. Как и ожидалось, наиболее стабильной структурой является ГЦК, а разность энергий достаточно хорошо описывается четырьмя полученными потенциалами ReaxFF.

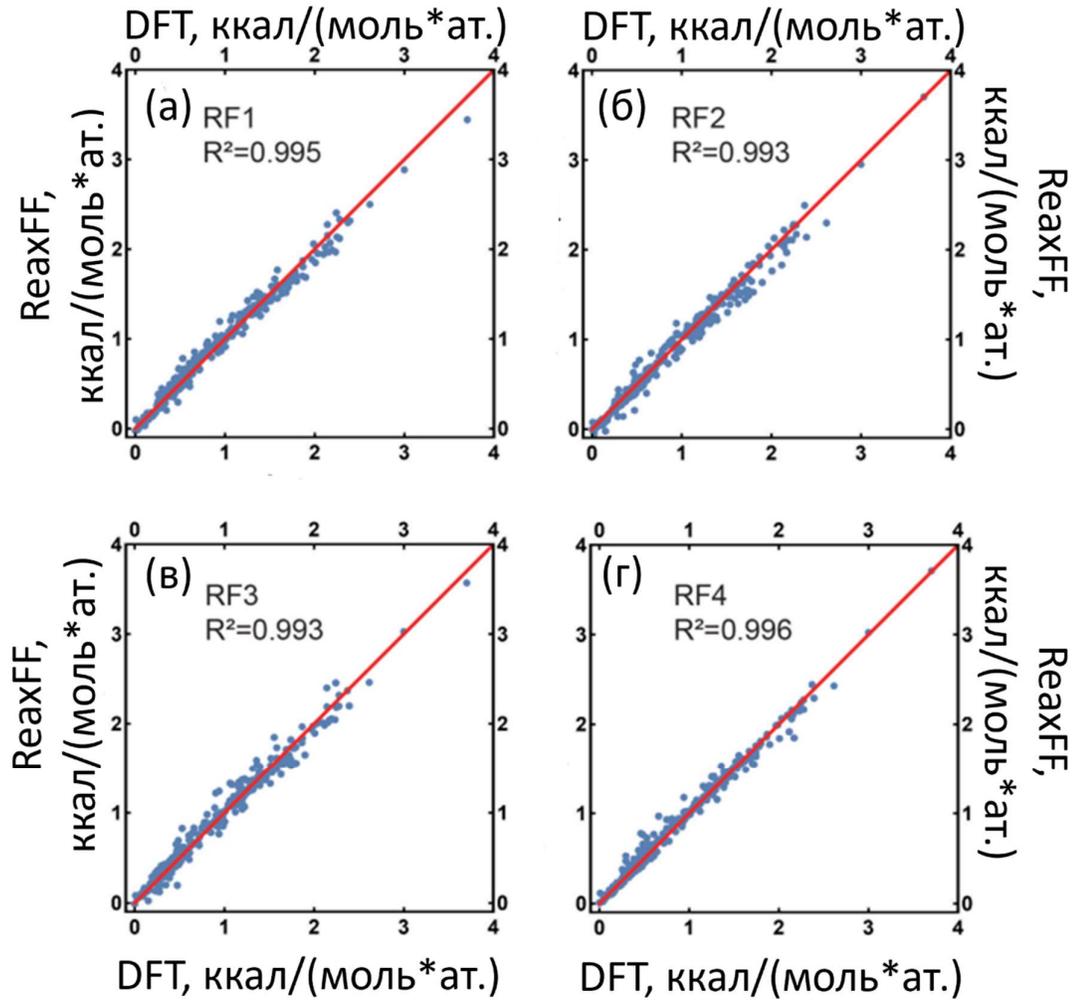


Рисунок 3.4 – Качество предсказания энергии для различных ГЦК структур. RF1-а, RF2 -б, RF3-в, RF4-г

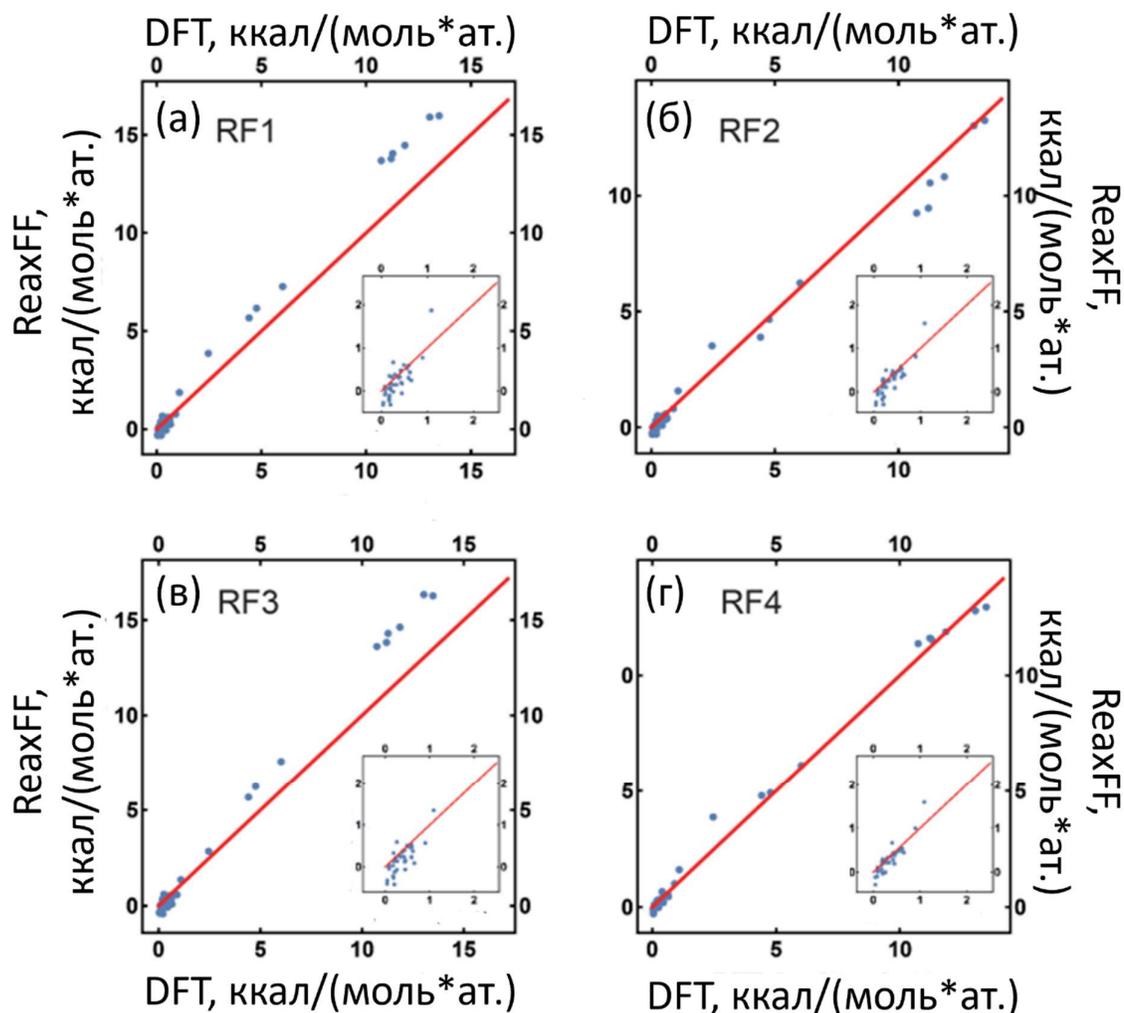


Рисунок 3.5 – Качество предсказания энергий различных поверхностей и НЧ. RF1-а, RF2 -б, RF3-в, RF4-г

На рисунке 3.4 представлены графики эффективности потенциалов RF1-4 для ГЦК структур из обучающего набора с различными случайными смещениями атомов и различными перестановками Au и Pd между узлами решётки, а на рисунке 3.5 – предсказание энергий ReaxFF для поверхностей и наночастиц. Коэффициент детерминации R^2 для ГЦК структур превышает 0.99, в то время как для поверхностей и НЧ эффективность ReaxFF потенциалов ниже, что связано с меньшей долей этих структур в обучающем наборе. Вторым этапом построения модельного потенциала является валидация. Структуры и их энергии из валидационного набора в процедуру

обучения не включались. Оценка эффективности потенциалов ReaxFF по отношению к валидационному набору приведена на рисунке 3.6. Коэффициенты детерминации R^2 для объемных структур превышают 0.99, что аналогично показателям для обучающего набора. Полученные ReaxFF-потенциалы достаточно хорошо работают даже при больших искажениях решетки, когда разница энергий на атом относительно неискаженной структуры достигает 4.5 ккал/(моль*ат.). Средняя ошибка предсказания ReaxFF по данным DFT как для обучающего, так и для валидационного наборов составляет порядка 0.004 эВ/атом.

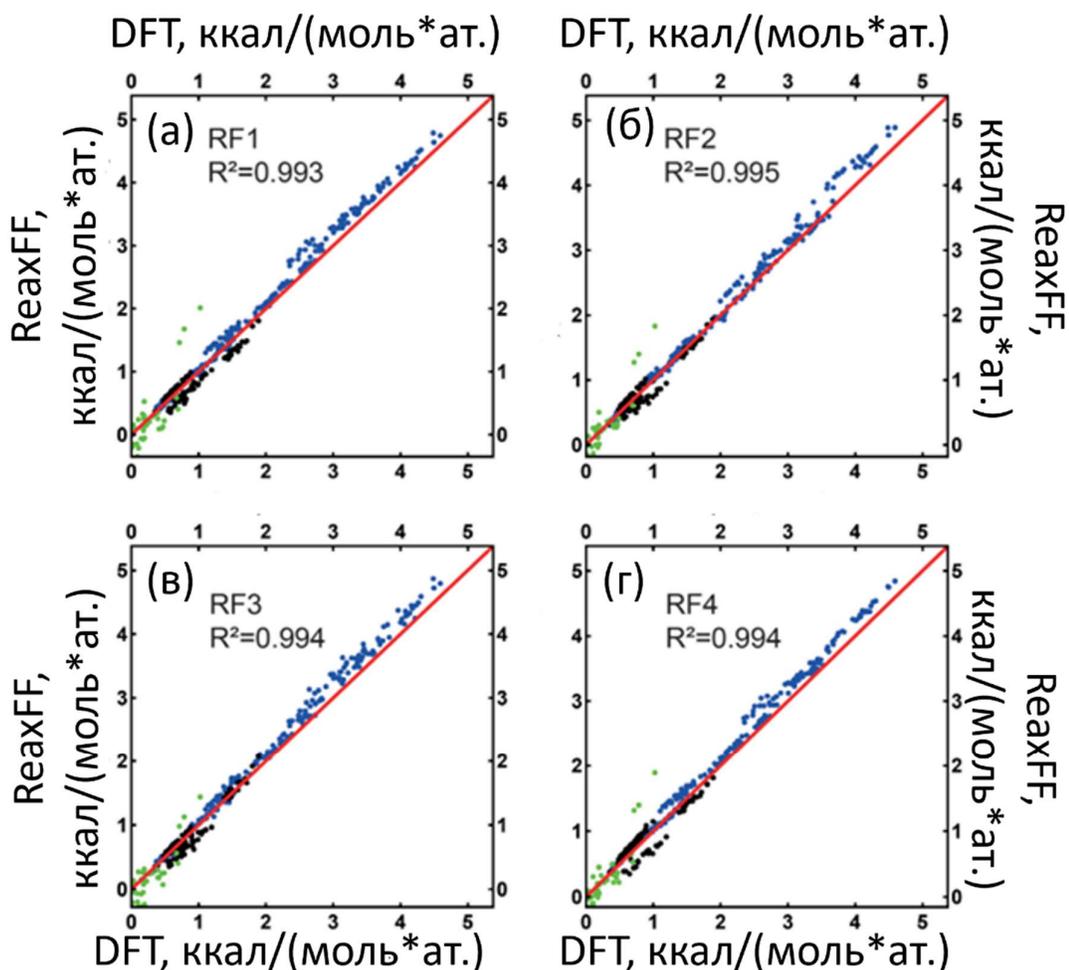


Рисунок 3.6 – Качество предсказания энергии ГЦК структур (синие точки), ОЦК структур (чёрные точки), поверхностей и наночастиц (зелёные точки) потенциалами ReaxFF. RF1-а, RF2 -б, RF3-в, RF4-г

Таблица 3.2 – Некоторые избранные параметры потенциалов RF1-4.

r_0^σ – радиус сигма связи, r_{vdW} – радиус Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, γ – параметр экранирования, χ – параметр электроотрицательности, η – параметр зарядовой устойчивости, D_e^σ – энергия диссоциации сигма связи

	Au				
	r_0^σ	r_{vdW}	γ	χ	η
RF1	2.1338	1.9474	1.1211	3.0465	6.9417
RF2	2.0344	1.9825	0.9667	1.0681	8.9770
RF3	1.9907	1.8688	0.4869	5.2454	9.5167
RF4	2.1175	1.9391	0.4571	2.5850	9.3557

	Pd				
	r_0^σ	r_{vdW}	γ	χ	η
RF1	1.8631	2.6145	1.1143	5.4385	7.7107
RF2	1.9163	2.4185	1.1583	3.1622	7.4564
RF3	1.8359	2.3963	0.6400	5.4262	6.5508
RF4	1.8299	2.4460	0.7770	4.0514	8.5398

	Au-Au	Pd-Pd	Au-Pd	Au-Pd
	D_e^σ	D_e^σ	D_e^σ	r_0^σ
RF1	128.7211	79.3679	102.5095	1.8968
RF2	137.7658	74.2573	102.4355	1.8685
RF3	129.3974	92.8535	112.2529	1.9391
RF4	136.6124	132.1784	110.6473	1.8936

Четыре выбранных ReaxFF-потенциала одинаково качественно описывают объемные сплавы Au-Pd и мелкие частицы. Однако их параметризация существенно отличается, что видно из таблицы 3.2. Можно отметить, что ковалентный радиус сигма-связи r_0^σ для Au несколько выше, чем

для Pd, что согласуется с соотношением между атомными радиусами этих элементов. Однако эти радиусы варьируются в зависимости от потенциала до $\approx 0.15 \text{ \AA}$. Ковалентные радиусы сигма-связей Au-Pd попадают в диапазон r_0^σ для Pd и Au для всех потенциалов, кроме RF2, где радиус взаимодействия Au-Pd r_0^σ меньше, чем у взаимодействия Pd-Pd (1.8685 против 1.9163 \AA соответственно). Энергия диссоциации сигма-связи D_e^σ для взаимодействия Pd-Pd также сильно различается между потенциалами. Несмотря на различную параметризацию, далее будет показано, что все четыре потенциала ReaxFF обеспечивают сходное качество расчетов макроскопических свойств.

На рисунке 3.7 (а-д) представлены исследования теплового расширения ГЦК структур $10 \times 10 \times 10$. Коэффициент теплового расширения при комнатной температуре определялся путем линейной подгонки температурной зависимости постоянной решетки. Результаты подгонки в интервале температур 200–400 К приведены в таблице 3.3. Коэффициенты линейного расширения, рассчитанные в молекулярной динамике, на 10–40% ниже экспериментальных значений с меньшей погрешностью для сплавов, богатых Au. Уравнение состояния исследовалось путем сжатия и расширения ГЦК структур $10 \times 10 \times 10$ при 300 К. На рисунке 3.7 (е-к) показана зависимость давления P от объема элементарной ячейки V . Модули объемной упругости сплавов с различной концентрацией Pd определялись путем подгонки полученных кривых $P(V)$ по уравнению Бирча-Мюрнингэма и приведены в таблице 3.3.

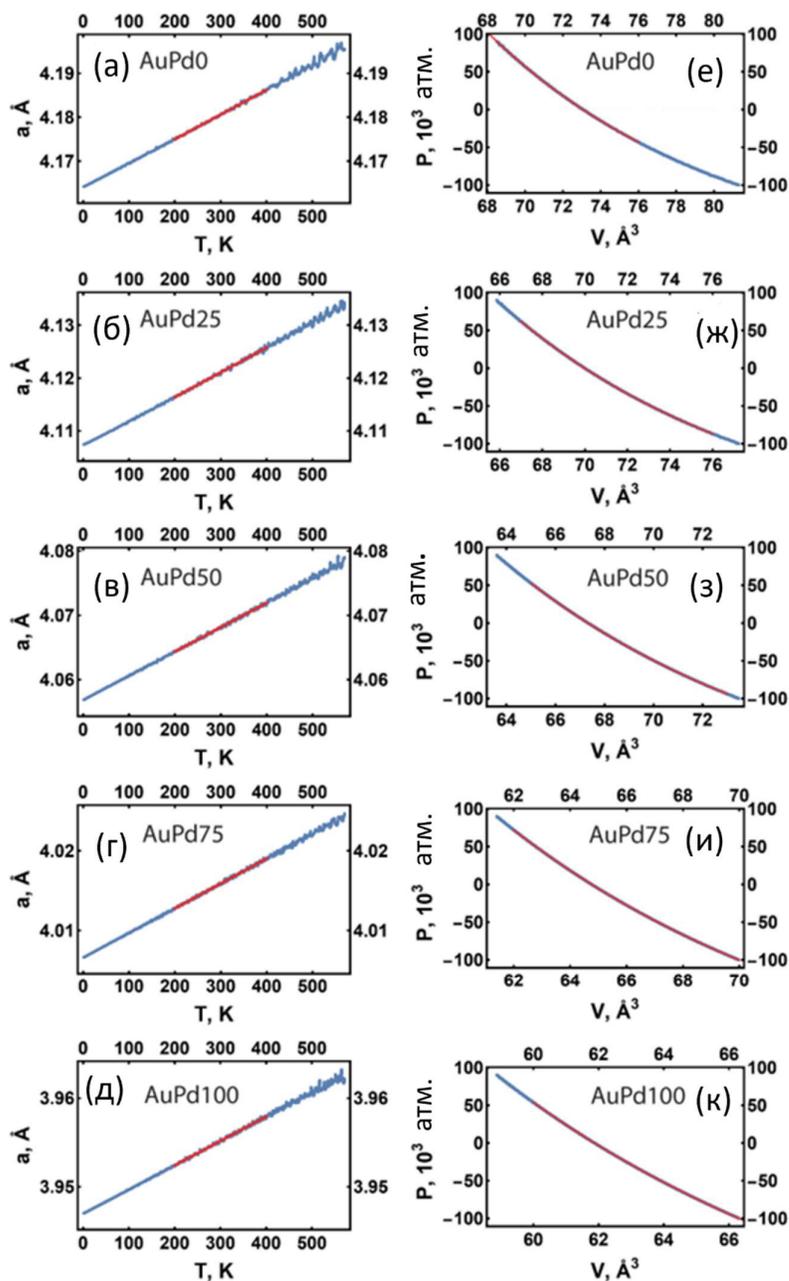


Рисунок 3.7 – (а-д) Температурные зависимости постоянной решётки. Красные линии обозначают линейную аппроксимацию (е-к) Зависимости давления от объёма ячейки. Красные линии обозначают аппроксимацию уравнением Бирча-Мюрнингэма

Расчеты воспроизводят тенденцию уменьшения постоянной решетки с ростом содержания Pd. Большее значение модуля объемной упругости для чистого Pd получено как в теории, так и в эксперименте. Однако в расчетах

ReaxFF наблюдаются систематические отличия. Например, параметры решетки завышены на 2%. Этот факт объясняется ограничениями DFT с функционалами GGA-PBE, как было показано в [128].

Другой тип критериев валидации связан с динамикой решетки. Для определения температуры плавления проведено моделирование нагрева и охлаждения ГЦК структур с элементарными ячейками $8 \times 8 \times 8$. Полученные температурные зависимости плотности ρ приведены на рисунке 3.8. Эти данные позволяют оценить температуру плавления, используя подход Луо и др. [129], путем определения температур T_+ и T_- аномалий (скачков) в плотностях при нагреве и охлаждении соответственно. Тогда температура плавления T_m может быть рассчитана по формуле $T_m = T_+ + T_- - \sqrt{T_+ T_-}$.

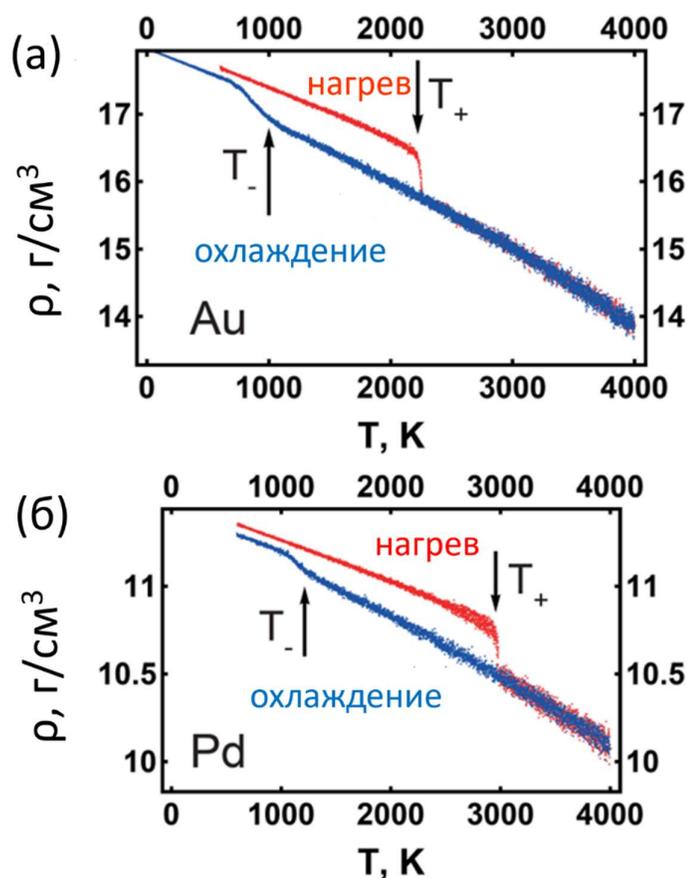


Рисунок 3.8 – Температурные зависимости плотности от температуры для нагревания и охлаждения чистых Au и Pd, рассчитанные потенциалом RF1

Рассчитанные температуры плавления собраны в таблице 3.3 для всех потенциалов. Молекулярная динамика завышает температуры плавления, в то время как меньший коэффициент теплового расширения для большей концентрации Pd соответствует эксперименту и коррелирует с увеличением температуры плавления. Такие отклонения от экспериментальных значений отражают тенденцию GGA-приближения к завышению параметров решетки и недооценке модуля объемной упругости [130].

Одним из наиболее важных явлений является атомное упорядочение в сплавах, которое может проявляться ниже определенной температуры фазового перехода. Упорядочение является нелокальным процессом и, таким образом, представляет собой еще одну задачу для проверки ReaxFF потенциалов. В объемных сплавах Au-Pd дальнейшее атомное упорядочение экспериментально не наблюдается, что объясняется достаточно низкими температурами фазового перехода. Например, в объемном AuPd50 температура фазового перехода с атомным упорядочением оценивалась примерно в 100 °С по температурной эволюции диффузного рассеяния рентгеновских лучей, что отражало локальное короткодействующее упорядочение. Напротив, в тонких пленках AuPd25 и AuPd75 фазовый переход атомного упорядочения в структуру $L1_2$ (тип Cu_3Au) наблюдается при ~ 850 °С. Столь высокая температура фазового перехода в пленках, вероятно, является следствием внутривосстановительной деформации.

Теоретическое исследование фазового перехода атомного упорядочения в Au-Pd проводилось в ряде работ с использованием методов DFT, кластерного расширения на основе DFT и Монте-Карло [127, 131-133]. Анализ этих данных показывает, что выбранный уровень приближения влияет на особенности фазовых диаграмм «температура – концентрация» и получаемые фазы основного состояния для различных составов Au-Pd. Можно заключить, что явления упорядочения-разупорядочения могут происходить в интервале температур $\sim 250\text{--}400$ К, основным состоянием AuPd50 является халькопиритоподобная структура (тип халькопирита $E1_1 CuFeS_2$ без атомов

серы или, эквивалентно, тип UPb [134]), основным состоянием AuPd75 является структура L1₂, и основным состоянием AuPd25 является одна из структур D0₂₂, D0₂₃ или L1₂ с тонкими энергетическими различиями между этими структурами, что затрудняет определение истинного основного состояния.

Таблица 3.3 – Рассчитанные методом МД параметры решетки a при 300 К, коэффициенты теплового расширения α , модули объемного упругого сопротивления B и температуры плавления T_m для полученных потенциалов. Для сравнения приведены экспериментальные значения [126, 135-137]

	ат. % Pd	a , Å	α , $10^{-6} \cdot K^{-1}$	B , ГПа	T_m , К
RF1	0	4.18	13.4	122	1731
	25	4.12	11.4	130	
	50	4.07	9.3	141	
	75	4.02	7.8	153	
	100	3.95	7.0	167	2275
RF2	0	4.18	13.6	120	1391
	25	4.12	12.1	125	
	50	4.07	10.2	133	
	75	4.02	8.6	143	
	100	3.96	7.9	153	2367
RF3	0	4.18	13.7	122	1694
	25	4.12	11.4	127	
	50	4.07	9.1	140	
	75	4.02	7.8	153	
	100	3.96	7.9	166	2330
RF4	0	4.18	12.9	122	1582
	25	4.13	11.5	131	
	50	4.07	10.8	140	
	75	4.02	10.0	149	
	100	3.96	9.0	158	1940
Эксперимент. значения	0	4.0782	14.4	167	1337
	25	4.0272	12.5		
	50	3.98	12.0		
	75	3.9389	11.6		
	100	3.8896	11.9	190	1828

В наших расчетах системы с элементарными ячейками $8 \times 8 \times 8$ ГЦК AuPd25, AuPd50 и AuPd75 постепенно охлаждались от 800 до 20 К с шагом 10 К с помощью МД при постоянном давлении. После каждого шага охлаждения выполнялся этап Монте-Карло с перестановками атомов. На каждом шаге МК выполнялось 150 попыток перестановок на один атом. Температурные зависимости относительного отношения числа успешных перестановок к числу попыток показаны на рисунке 3.9 (а-в). Скачок в отношении числа успешных перестановок при охлаждении соответствует затуханию процессов упорядочения при достижении локального энергетического равновесия. Затухание проявляется в интервале температур 250–400 К, что соответствует температурному диапазону фазовых переходов упорядочения, обнаруженных предыдущими теоретическими расчетами. Анализ температурной зависимости констант решетки или объема элементарной ячейки, приведенный на рисунке 3.9 (г-е), подтверждает наличие фазовых переходов упорядочения в структурах сплавов AuPd25, AuPd50 и AuPd75. В AuPd25 фазовый переход происходит из кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) в тетрагональную структуру $D0_{22}$ (пр. гр. $I4/mmm$) и сопровождается расщеплением параметров решетки $a = b$ и c , как показано на рисунке 3.9 (г) ниже T_c (AuPd25) = 320 К. Здесь параметры решетки рассчитываются путем деления размеров ячеек моделирования в каждом направлении на количество элементарных ячеек в ячейке моделирования вдоль этих направлений. В AuPd50 фазовый переход происходит в тетрагональную СН-структуру с пр. гр. $I4_1/amd$, что отражается в расщеплении температурной зависимости параметров решетки ниже T_c (AuPd50) = 300 К, показанном на рисунке 3.9 (д). В нашем МД+МК моделировании система AuPd50 легко расщепляется на домены, что приводит к полному расщеплению a , b и c на рисунке 3.9 (д), однако в системе меньшего размера $6 \times 6 \times 6$ наблюдается фазовый переход в однодоменное состояние со структурой СН. Сплав AuPd75 после упорядочения испытывает фазовый переход в структуру $L1_2$ с кубической симметрией $Pm\bar{3}m$ при температуре ниже

$T_c(\text{AuPd75}) = 340 \text{ K}$, что лучше всего видно на температурной зависимости объема элементарной ячейки $V = a^3$, представленной на рисунке 3.9 (е). Таким образом, низкотемпературные структуры AuPd25, AuPd50 и AuPd75 после МД+МК расчетов представляют собой структуры $D0_{22}$, CN и $L1_2$, как показано на рисунке 3.10. Этот результат согласуется с ранее полученными теоретическими предсказаниями с использованием методов кластерного расширения [131].

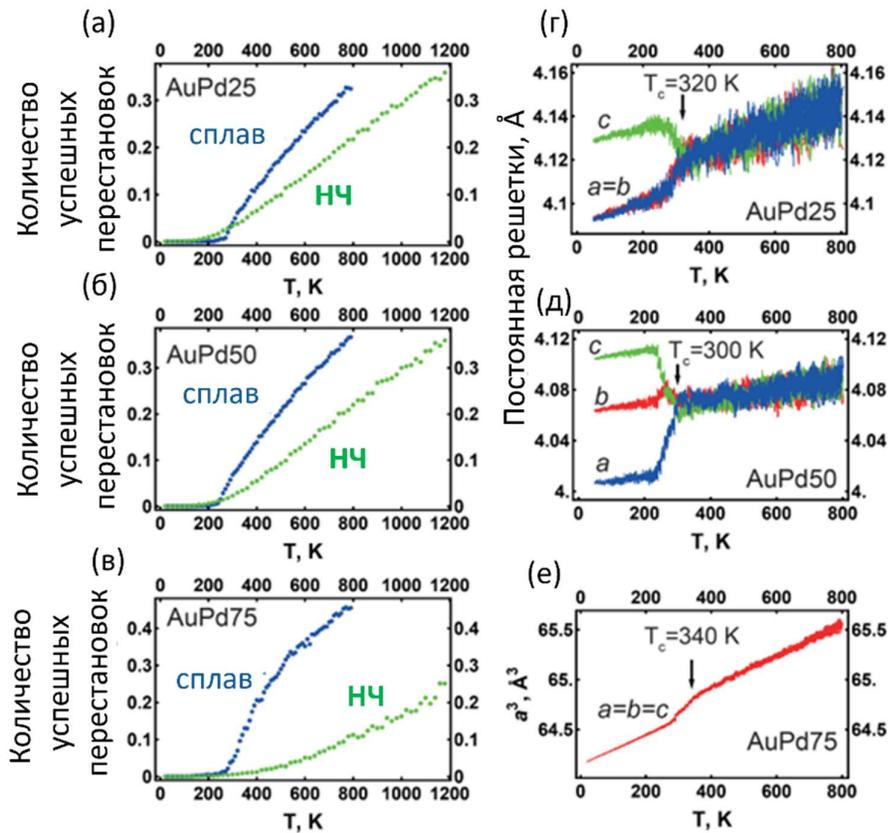


Рисунок 3.9 – (а-в) Температурная зависимость количества успешных попыток перестановок атомов в МК расчетах, нормированная на число попыток перестановок. Синие точки – объёмный сплав, зеленые – наночастицы. (г), (д) Температурная зависимость констант решетки AuPd25 и AuPd50, соответственно, в процессе МД+МК охлаждения. Разные цвета соответствуют константам решетки вдоль различных направлений. (е) Температурная зависимость объема элементарной ячейки AuPd75 при охлаждении МД+МК

Упорядочение и распределение атомов в сферических наночастицах диаметром ~ 4 нм (2214 атомов) изучалось с помощью аналогичных комбинированных расчетов МД+МК. Температурная зависимость отношения успешных перестановок показана на рисунке 3.9 (а-в) для НЧ AuPd25, AuPd50 и AuPd75 зелеными точками. Это отношение постепенно уменьшается с понижением температуры, что свидетельствует либо о некотором упорядочении, либо о замораживании процессов диффузии. Как и в объемных исследованиях, полное прекращение перестановок происходит при ~ 250 К.

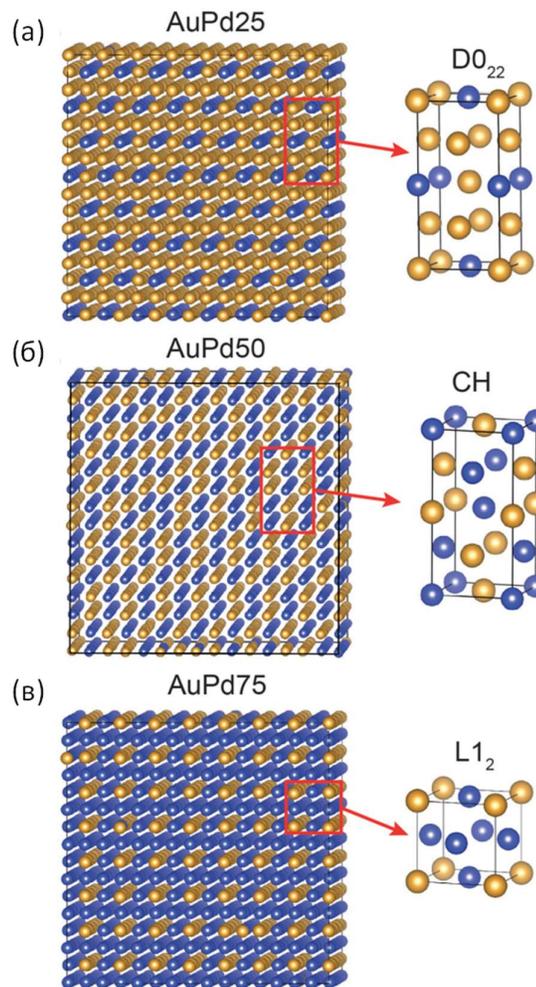


Рисунок 3.10 – Низкотемпературные структуры AuPd25 (а), AuPd50 (б) и AuPd75 (в). Золотые и синие сферы представляют атомы Au и Pd, соответственно

На рисунке 3.11 показана структура сферических наночастиц при различных концентрациях Pd и температурах. В AuPd25 атомы Pd равномерно распределены по объему наночастицы во всем диапазоне температур. Напротив, в НЧ AuPd50 атомное распределение Au и Pd по объему равномерно при 1200 К, а при понижении температуры атомы Au стремятся к поверхности НЧ, что следует из сечения при 20 К. В AuPd75 уже при 1200 К атомы Au предпочитают участки ближе к поверхности.

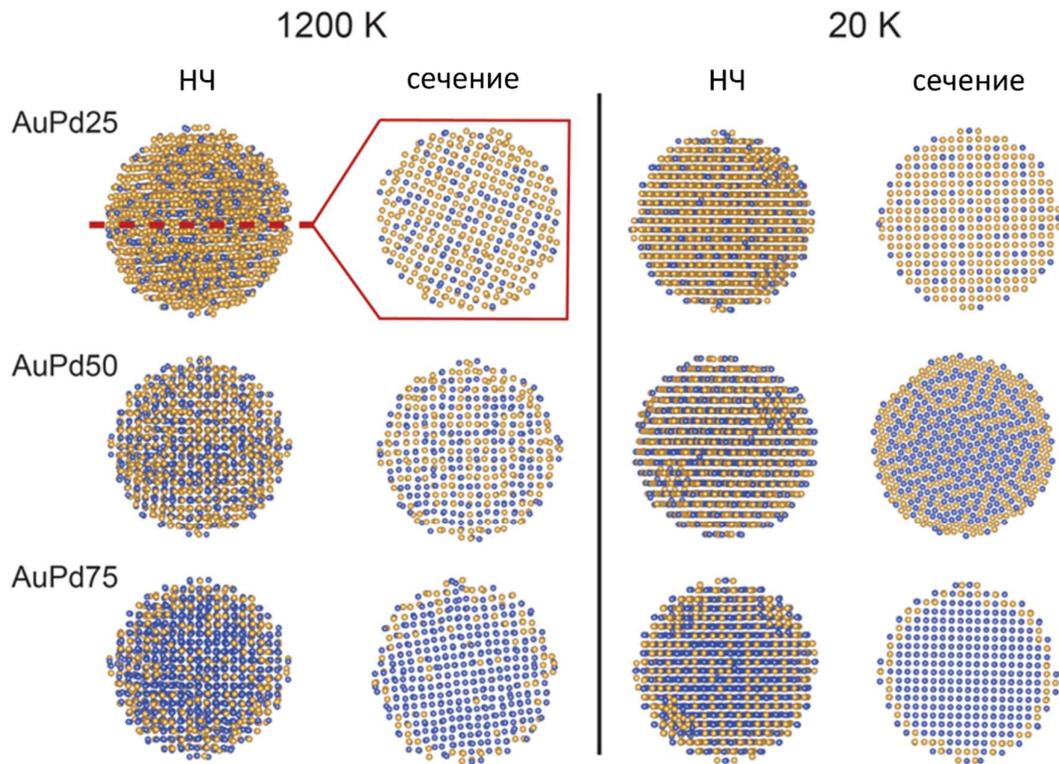


Рисунок 3.11 – Структуры сферических наночастиц и их экваториальные сечения при 1200 К и 20 К после расчета МД+МК охлаждения для AuPd25 (верхний ряд), AuPd50 (средний ряд) и AuPd75 (нижний ряд). Золотые и синие сферы представляют атомы Au и Pd, соответственно

Таким образом, были разработаны ReaxFF потенциалы для системы Au-Pd, хорошо работающие как для объемной фазы, так и для наночастиц. Задача параметризации потенциала имеет неединственные решения. Оценка эффективности потенциалов по валидационному набору данных позволила

выделить четыре различных потенциала из восьмидесяти, которые одинаково хорошо работают как на обучающем, так и на валидационном наборах. Выбранные потенциалы имеют различные параметры для ковалентных радиусов сигма-связей для Au и Pd, а также для энергий диссоциации сигма-связей. Несмотря на различия, все потенциалы хорошо проявляют себя в молекулярной динамике и исследованиях Монте-Карло. Выбор уникального решения требует дополнительных критериев валидации. Расширение полученных потенциалов для взаимодействия с органическими молекулами сделает их пригодными для моделирования гетерогенных каталитических реакций.

3.2 Моделирование взаимодействия наночастиц с CO – поиск активных центров адсорбции.

3.2.1 Исследование центров адсорбции наночастиц Pd с помощью машинного обучения

Функция радиального распределения (RDF) или парная корреляционная функция $g(r)$ системы атомов может быть использована в качестве дескриптора структуры для алгоритма машинного обучения, так как она содержит в себе информацию об изменении плотности в зависимости от расстояния. В данной работе RDF атомов Pd относительно атома углерода адсорбированной молекулы CO была применена в качестве дескриптора. Также исследовалось использование и других дескрипторов: расстояние от углерода до ближайших атомов Pd, координационное число (CN) углерода, обобщённое координационное число (GCN) центра адсорбции, функции углового распределения (ADF) Pd-C-Pd и Pd-C-O.

Задача аппроксимации энергии является типичной регрессионной задачей. Каждый объект обучающего набора был представлен значениями RDF, определенными в диапазоне от 0 до 7 Å с шагом 0.01 Å, и значениями ADF для углов от 0 до 180° с шагом 1°.

Для описания положения молекул CO вокруг НЧ Pd применялись сферические координаты. Пространство параметров было представлено углами θ и ϕ , а также расстоянием R от поверхности НЧ Pd до атома углерода R_{Pd-C} . Варьируя R , θ и ϕ , расстояния Pd-C находились в диапазоне от 1.62 Å до 3.02 Å. Эта область представляет собой потенциальную яму при адсорбции CO.

С помощью машинного обучения необходимо найти скрытую зависимость в данных. Пусть \hat{y} – неизвестная зависимость энергии связи от функции радиального распределения, которая определена на $D \subset \mathbb{R}$, а x_i – набор сферических координат $[r_i, \theta_i, \phi_i]$. Тогда $X^l = ((x_i, y_i))_{i=1}^l$, где $y_i = \hat{y}(x_i)$, будет представлять собой обучающую выборку размера l . Этот набор данных используется для построения аппроксимации $a: D \rightarrow \mathbb{R}$ с помощью алгоритма $\mu: a = \mu(X^l)$.

Из-за ресурсоёмкости вычислений энергии связи с использованием функционала электронной плотности возникает необходимость эффективного формирования обучающего набора. В данной работе был применён метод адаптивного семплирования для создания компактного обучающего набора, достаточного для качественного обучения методов машинного обучения (МО) для предсказания энергий связи. Первым шагом алгоритма, представленного на рисунке 3.12, является генерация равномерного множества точек, сгенерированного методом латинского гиперкуба (LHS). Этот обучающий набор X^l затем используется для обучения МО метода $\mu(X^l)$, который представляет собой первичное приближение зависимости. Полученная модель предсказывает энергию связи, и ее точность зависит от обучающего набора данных.

В данном исследовании в качестве функции μ в процессе генерации обучающего набора данных использовался метод МО Extra Trees. Для улучшения обобщающей способности модели необходимо расширить обучающий набор данных. При этом необходимо выбрать следующую узловую точку x_{l+1} таким образом, чтобы новая аппроксимация, построенная по выборке $X^{l+1} = X^l \cup [x_{l+1}; y_{l+1}]$, наилучшим образом аппроксимировала целевую зависимость \hat{y} :

$$\left\| \mu(X^{l+1}) - \hat{y} \right\|_{L_p(D)} \rightarrow \min_{x_{l+1}} \quad (9)$$

Чтобы найти хорошую точку, нужно постараться не только найти локальный минимум, но и произвести глобальную разведку пространства признаков. При этом для глобальной разведки необходимо размещать новые точки выборки в малоисследованных областях, а для поиска локальных минимумов необходимо тщательно исследовать уже найденные зоны с высоким качеством. Ключом к решению этой задачи служит следующая формула 10:

$$\int_{S(x_{l+1})} |\mu(X^{l+1}) - \hat{y}|^p \rightarrow \max_{x_{l+1}} \quad (10)$$

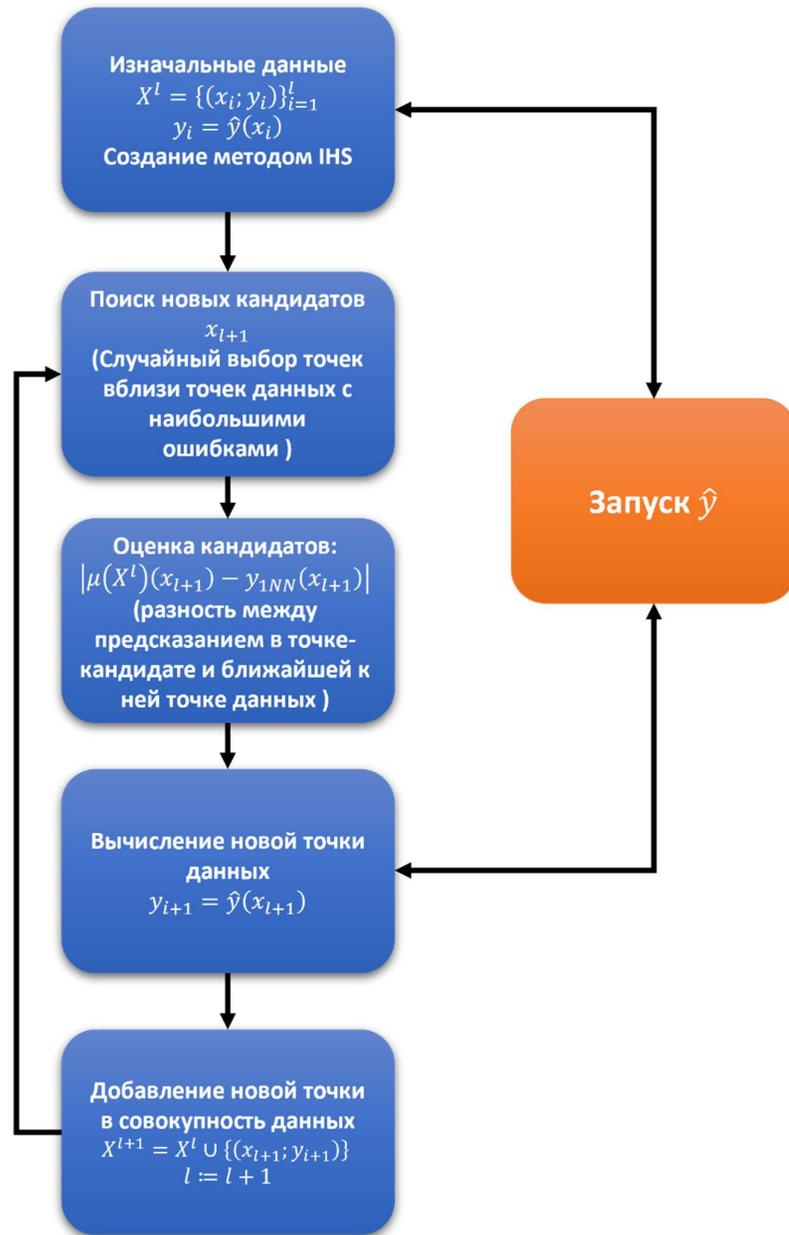


Рисунок 3.12 – Схема создания набора данных для алгоритмов машинного обучения с применением адаптивного семплирования

Кандидаты на следующую точку генерируются вблизи каждого из пиков ошибки аппроксимации, находящихся в пределах расстояний от $0.5d_{1NN}$ до $2.5d_{1NN}$, где d_{1NN} — это расстояние до ближайшего соседа точки с максимальной ошибкой аппроксимации. Ещё одним важным аспектом оптимизации является оценка ошибки аппроксимации. Более универсальный

и широко используемый подход основан на кросс-валидации. Для экономии времени вычисление интеграла в уравнении было заменено оценкой ошибки в точке, разделенной на плотность в окрестности. Для оценки погрешности использовалось следующее выражение 11:

$$|\mu(X^l)(x_{l+1}) - y_{1NN}(x_{l+1})| \quad (11)$$

где $y_{1NN}(x_{l+1})$ – точка обучающей выборки, ближайшая к кандидату x_{l+1} . Точка с наибольшей ошибкой добавляется в выборку. Таким образом был получен набор данных из 548 различных точек.

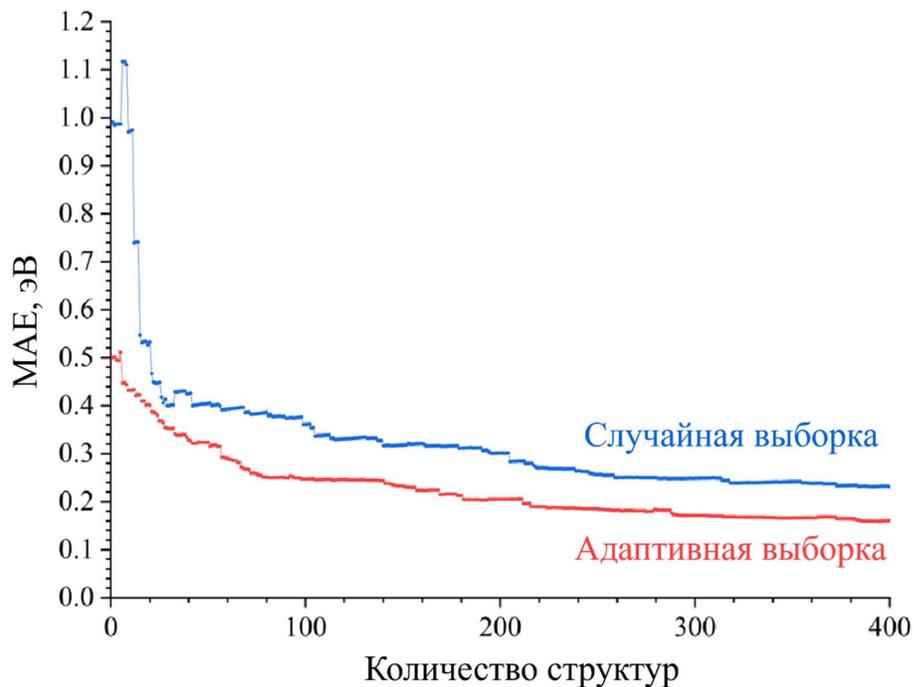


Рисунок 3.13 – Сравнение качества предсказания энергии связи алгоритмом SVM, натренированным на случайном наборе и наборе, созданном с помощью адаптивного алгоритма

Для оценки эффективности адаптивного алгоритма построения выборки был подготовлен дополнительный набор данных, сгенерированный случайным образом для следующего набора параметров (θ $[0, \pi]$, ϕ $[0, 2\pi]$ и R_{Pd-C} $[0, 1.4 \text{ \AA}]$). Как следует из рисунка 3.13, модели SVM для достижения ошибки предсказания энергии связи менее 0.3 эВ требуется, как минимум, вдвое меньшее количество структур в обучающем наборе.

Результаты предсказания энергии связи различными методами МО, обученными на выборке, созданной с применением адаптивного алгоритма построения, представлены на рисунке 3.14, где показано сравнение предсказанных МО значений с энергией связи, рассчитанной с помощью DFT. Соответствующие метрики качества приведены в таблице 3.4. В качестве дескриптора структуры использовался весь интервал RDF (в радиусе 0–7 Å от атома углерода в CO).

Наилучшее качество было достигнуто алгоритмом SVM, для которого значение MAE оказалось близким к 0.15 эВ. Порядок ошибки сопоставим с расчётами функционала электронной плотности [138]. Ансамблевые методы оказались менее эффективны для предсказания энергии адсорбции. Наихудшим качеством обладают гребневая регрессия и алгоритм Lasso. Такой результат можно объяснить тем, что RDF нелинейно зависит от энергии связи.

Таблица 3.4 – Сравнение использованных алгоритмов ML с точки зрения их эффективности для предсказания энергии связи по RDF

Алгоритм ML	MAE, эВ	MSE, эВ	R ²
Гребневая регрессия	0.40	0.28	0.31
Дерево решений	0.30	0.27	0.33
Lasso	0.39	0.26	0.36
AdaBoost	0.29	0.16	0.60
XGBoost	0.20	0.15	0.64
Градиентный бустинг	0.22	0.14	0.64
Случайный лес	0.22	0.14	0.65
Extra trees	0.19	0.13	0.68
SVM	0.15	0.08	0.81

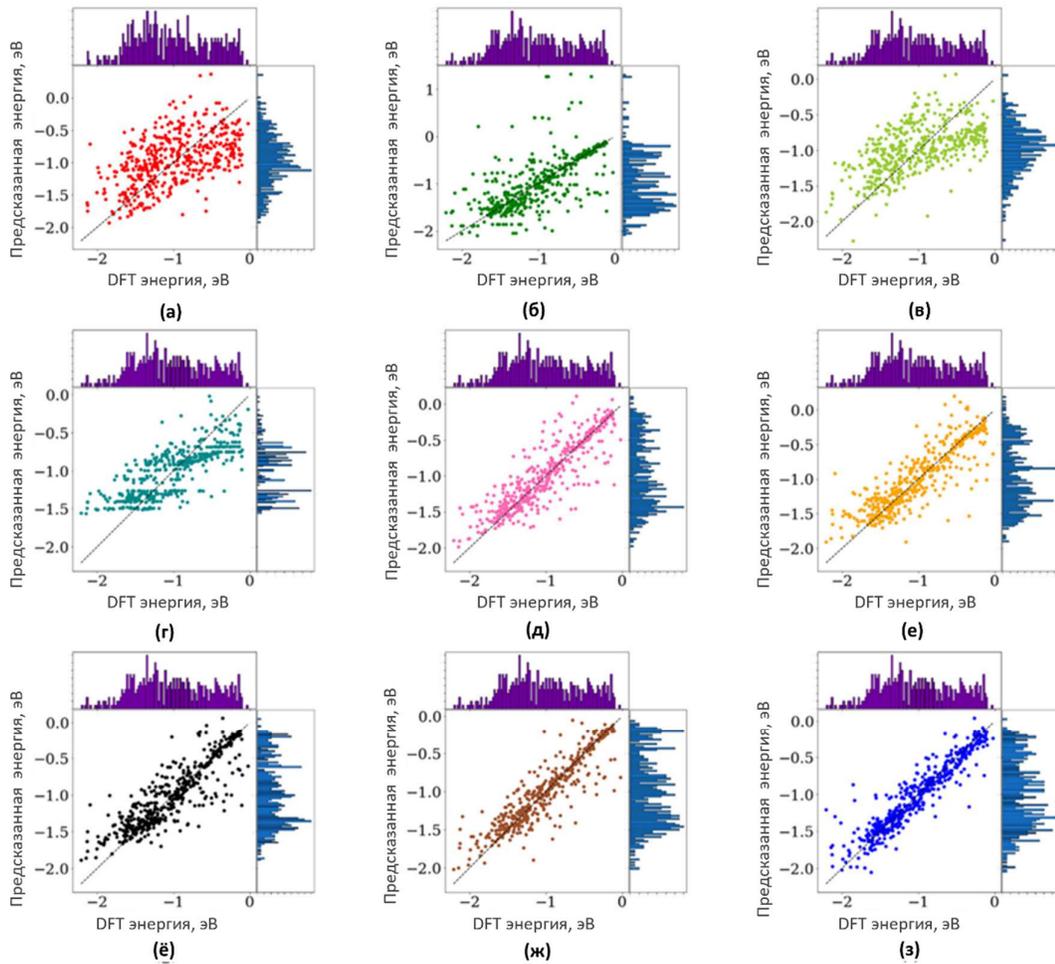


Рисунок 3.14 – Сравнение предсказаний энергии связи CO по RDF для различных алгоритмов МО и энергий обучающей выборки: (а) гребневая регрессия; (б) дерево решений; (в) Lasso; (г) AdaBoost; (д) XGBoost; (е) градиентный бустинг; (ё) случайный лес; (ж) Extra trees; (з) SVM.

Гистограммы на противоположной оси представляют собой распределения соответствующих значений энергии

Энергия адсорбции зависит в основном от локальной координации адсорбируемой молекулы и расстояния до места адсорбции. Она также зависит и от окружения атомов Pd в точке адсорбции. Это хорошо видно на рисунке 3.15 (б), где изображена карты энергии в плоскости, перпендикулярной поверхности $\langle 100 \rangle$ НЧ. Энергия сильно меняется при движении вдоль оси Z, но при этом есть области со схожей энергией вдоль оси X. Энергия связи уменьшается для молекул, адсорбированных между 3 и более атомами (ямка),

двумя атомами (мостик), одним атомом (вершина). Различия достигают 1 эВ для различных точек. Более того, адсорбция на точках со сходным локальным окружением имеет разные энергии связи. Например, на углах и дефектах она будет отличаться от обычной поверхности.

Средние расстояния, на которых энергия связи достигает минимума, увеличиваются с 1.8 (вершина) до 1.96 (мостик) и 2.06 Å (ямка). Однако для точек со сходным локальным окружением, например, мостиковых сайтов на разных гранях или ребрах, эта величина отличается незначительно.

Таким образом, одно лишь расстояние Pd-C недостаточно для предсказания энергии связи. Необходимо различать точки адсорбции со сходным окружением, но различной энергией адсорбции.

Как видно из рисунка 3.15 (в), RDF в различных точках адсорбции чувствительна как к энергиям, так и к средним расстояниям Pd-C. Поэтому можно сделать вывод, что RDF будет хорошим дескриптором.

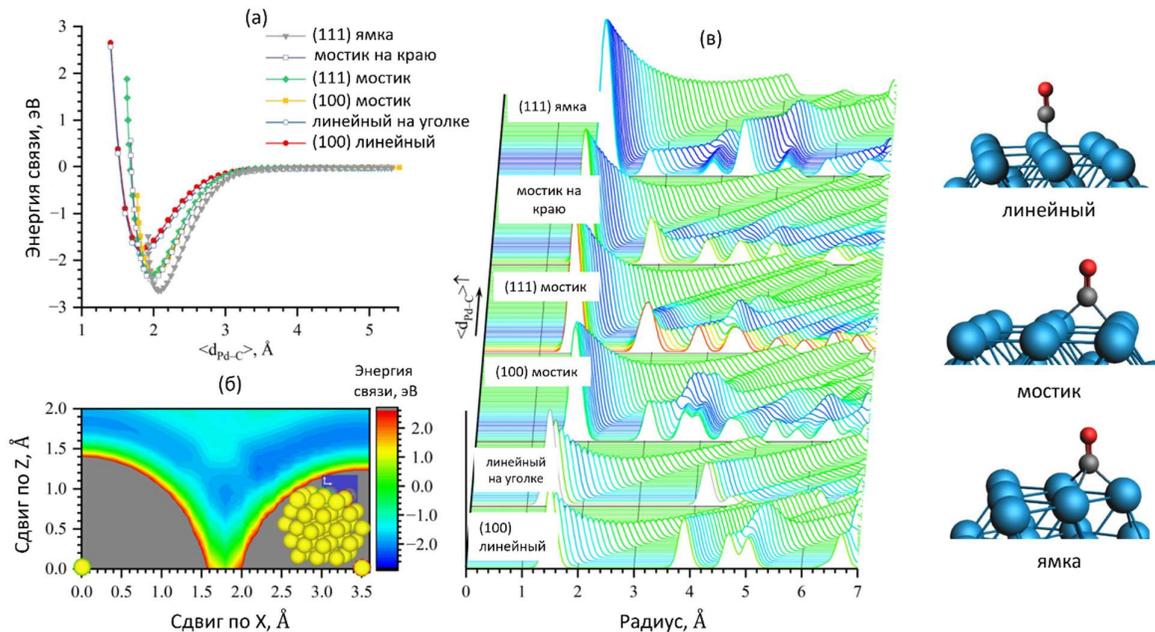


Рисунок 3.15 – (а) Энергии CO при их удалении вдоль оси Z от поверхности кластера.
 (б) Энергии CO в плоскости O(ZX).
 (в) RDF при удалении CO от места адсорбции

Мы провели сравнительный анализ результатов прогнозирования энергии связи, используя различные структурные дескрипторы, включая RDF, традиционные матрицы Кулона, а также комбинированные CN и GCN для атомов углерода и адсорбирующих участков. Кроме того, мы исследовали потенциал использования ADF в качестве дескриптора. Подробные результаты этого сравнения представлены на рисунке 3.16.

Координационное число и обобщённое координационное число дискретны и нечувствительны к положению молекулы на поверхности. Их комбинация с расстоянием между Pd и C несколько улучшает качество предсказания, хотя только одни эти расстояния дают низкое качество.

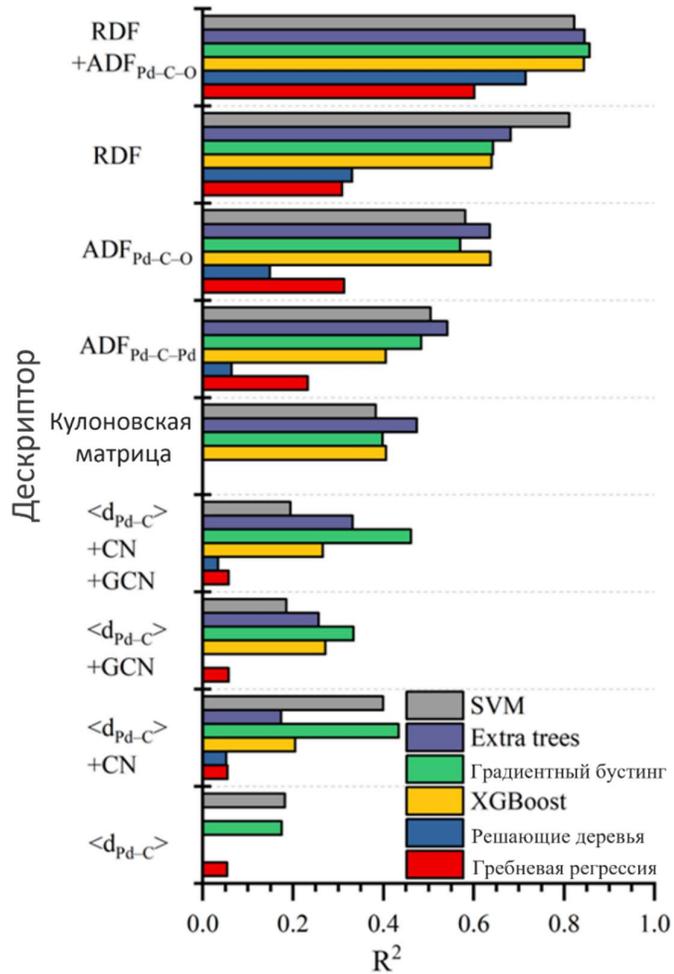


Рисунок 3.16 – Сравнение качества предсказания энергии связи при использовании различных дескрипторов и методов МО

Использование одних лишь функций углового распределения сильно не улучшает качество предсказания. Эти функции всё ещё менее эффективны, чем только функции радиального распределения, однако их комбинация даёт наилучшее полученное качество.

Также актуальным является вопрос, до какого расстояния необходимо рассчитывать функции радиального распределения. Наши тесты показывают, что оптимальна длина RDF порядка 3.0 Å. Всё, что меньше уже значительно снижает качество предсказания. Использование более длинных интервалов незначительно улучшает качество. Кроме того, первые 100 пм имеют малую информативность для задачи предсказания энергии.

Также мы разбили RDF на отрезки от 1 до 3 Å с шагом 0.5 для того, чтобы выяснить, какая часть этой функции на коротких расстояниях наиболее важна для предсказания энергии. Наилучшим качеством обладают модели, включающие в себя сегмент от 1.5 до 2.5 Å. Это говорит о сильном влиянии локального окружения на энергию связи. Данный подход также может быть применён к очень маленьким наночастицам без дальнего порядка. Использование отдалённых интервалов от 4.0 до 7.0 Å приводит к двукратному увеличению ошибки.

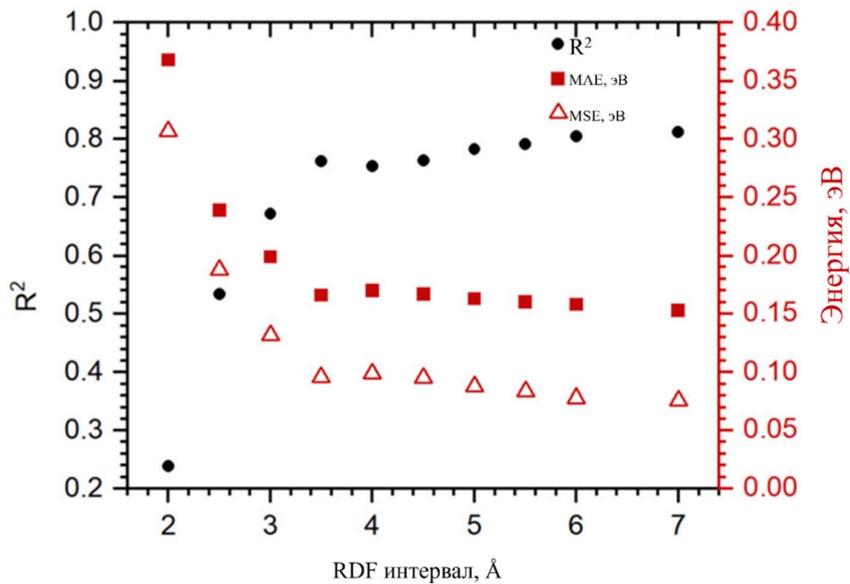


Рисунок 3.17 – Качество предсказания энергии связи при использовании разной длины RDF

На основе обученной модели SVM мы смогли предсказать энергетическую поверхность нанокластера. Эта поверхность отображает минимальные значения энергии связи молекулы CO, когда она адсорбируется в различных точках данного нанокластера. Результаты расчёта энергетической поверхности для нанокластера Pd₅₅ представлены на рисунке 3.18.

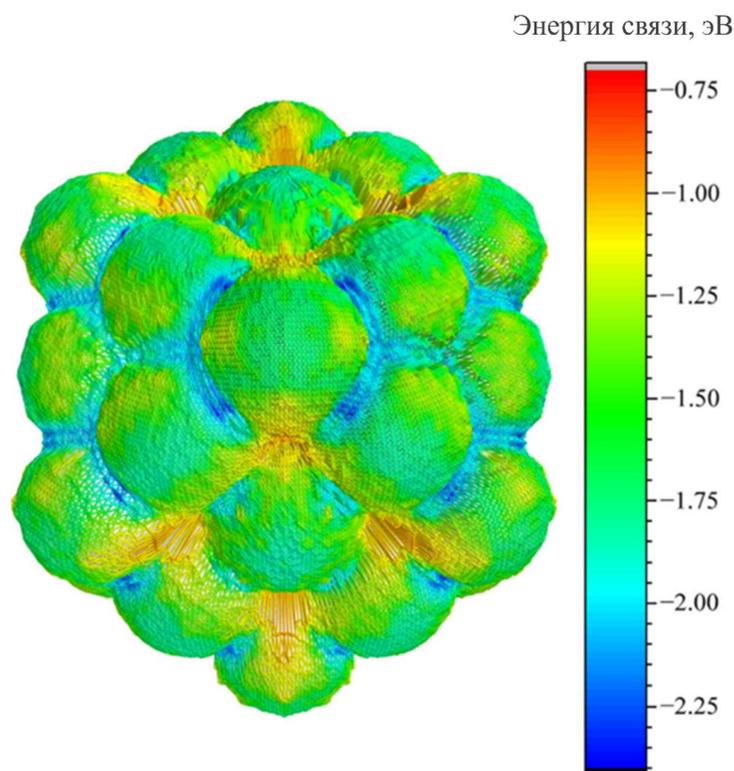


Рисунок 3.18 – Энергетическая поверхность связи CO и кластера Pd₅₅, предсказанная обученным методом SVM. Использовалась сетка с шагом $\pi/100$ для ϕ и θ

Согласно этим результатам, наименьшие энергии связи были обнаружены для молекул, адсорбированных на поверхности 111 между тремя атомами, и для молекул на гранях между двумя атомами (от -2 эВ до -2.41 эВ, синий цвет на рисунке 3.18). Несколько слабее энергия адсорбции для молекул между двумя атомами на поверхностях (100) и (111) (от -1.8 эВ до -2 эВ, голубой) и на отдельных атомах (от -1.25 эВ до -1.9 эВ, зеленый). Наибольшая энергия обнаружена для молекул между четырьмя атомами на поверхности Pd (100) (около -0.8 эВ, красный).

Эти данные коррелируют с результатами *ab initio* расчетов (рисунок 3.15), в которых молекула CO была сильно связана в ямках на поверхности (111) (-2.64 эВ в минимуме) и на мостиках (от -2.40 эВ для края до -2.28 эВ на грани (100)) и слабо связана на одиночных атомах (около -1.8 эВ). В случае адсорбции между тремя атомами, использование модели машинного обучения

привело к предсказанию более высоких энергий, чем ожидалось. Это можно объяснить значительным разбросом длин C-O в молекуле во время адсорбции, который не был учтен при обучении модели.

Полученные данные также хорошо согласуются с результатами других теоретических исследований [139], а также с экспериментально наблюдаемыми сдвигами поглощения в ИК области: наибольший красный сдвиг наблюдается для высоко-координированных карбониллов, а наименьший – для линейно адсорбированного CO [140].

В данном исследовании были применены методы машинного обучения для прогнозирования энергии адсорбции. Среди различных методов машинного обучения лучшие результаты показали SVM и ансамблевые методы (Extra Trees, градиентный бустинг). RDF был эффективным в качестве структурного дескриптора, в то время как средние расстояния Pd-C, CN, GCN и ADF показали худшие результаты. Мы исследовали пространство структурных параметров с использованием метода адаптивного семплирования, что позволило хорошо аппроксимировать области с сильной вариацией целевой функции. Этот подход позволил с наилучшей точностью предсказать энергию связи, используя в качестве дескриптора RDF: MAE 0.15 эВ (MSE 0.08 эВ, R^2 0.81) с методом SVM.

Дальнейшее развитие этой методики позволит быстро и точно предсказывать энергии связи вместе с частотами и интенсивностями атомных колебаний, что крайне важно для количественного анализа ИК-спектров и определения кинетики каталитических реакций.

3.2.2 Исследование центров адсорбции наночастиц PtSn

В качестве наночастицы мы использовали 55-атомные кластеры диаметром ~ 1.1 нм. Рассматривались модели трех типов со стехиометрией Pt₄₃Sn₁₂: фрагмент кристалла Pt₃Sn (далее Pt₄₃Sn₁₂кристалл); модель со структурой оболочка-ядро, в которой атомы Pt расположены в ядре (далее Pt₄₃Sn₁₂Птядро); модель, в которой атомы олова расположены в ядре (далее Pt₄₃Sn₁₂Snядро). В

качестве модельной была принята структура чистой наночастицы Pt_{55} , содержащей 55 атомов платины. Каждая наночастица имеет грани (100) и (111). Расчет энергии связи после геометрической оптимизации на атом показывает (рисунок 3.19), что наиболее устойчивой конфигурацией биметаллических кластеров является та, в которой атомы олова расположены на поверхности, а атомы платины – в ядре.

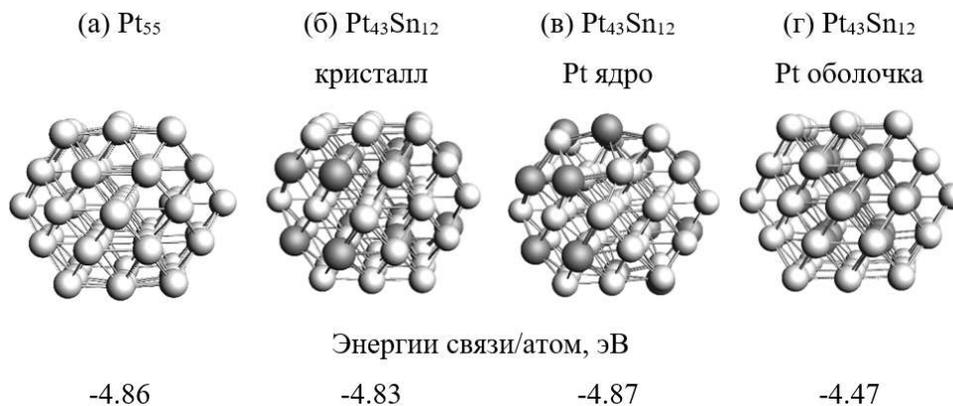


Рисунок 3.19 – 55-атомные нанокластеры Pt_{55} и $Pt_{43}Sn_{12}$.

Серым цветом обозначены атомы Pt, чёрным – атомы Sn

На поверхности наночастицы Pt_{55} было построено полное энергетическое сечение при различных положениях адсорбированной молекулы CO (рисунок 3.20). Молекула CO перемещалась по сетке из 254 точек в плоскости над поверхностью наночастицы. В каждой точке рассчитывалась полная энергия системы.

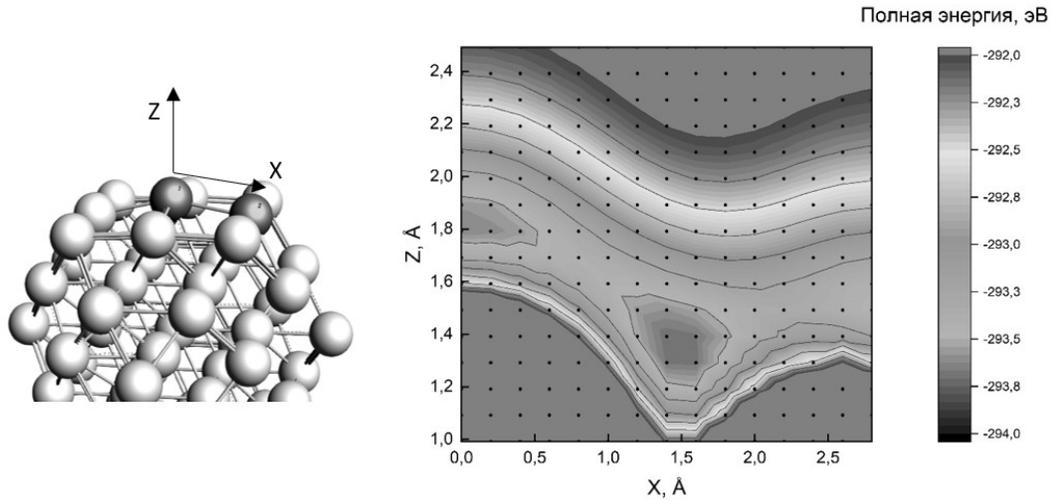


Рисунок 3.20 – Слева: Кластер, над которым располагалась молекула CO.

Векторами обозначена плоскость XZ, в которой производился расчёт полной энергии системы. Серым выделены атомы с координатами ($X=0$, $Z=0$) и ($X=2.4$, $Z=-0.2$), лежащие в этой плоскости. Справа: сечение полной энергии системы $Pt_{55}CO_1$ в плоскости XZ. По осям X и Z обозначены координаты молекулы CO в Å. Чёрные точки обозначают сетку, по которой перемещалась молекула CO

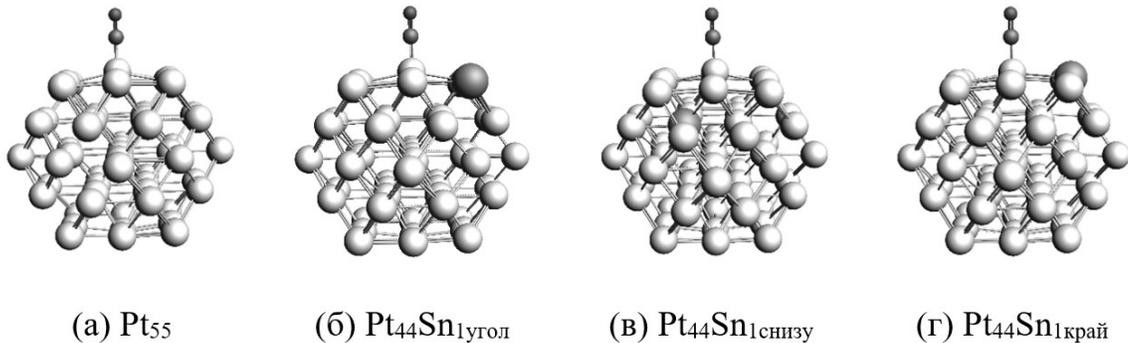


Рисунок 3.21 – 55-атомные нанокластеры Pt_{55} и $Pt_{54}Sn_1$ с различным расположением атома Sn и 1 молекулой CO в центре поверхности 100

На рисунке 3.20 представлена энергетическая карта. На этой карте наблюдаются два минимума полной энергии системы с координатами (0, 1.8) и (1.5, 1.35), которые соответствуют адсорбции на одном атоме Pt (линейный карбонил) и между двумя атомами Pt (мостиковая позиция). Первый

энергетический минимум более доступен для адсорбции молекулы CO из газовой фазы, так как находится выше над поверхностью наночастицы. Второй минимум занимает большую протяженность поверхности, так как он менее доступен для молекул газа, и молекуле CO приходится преодолевать потенциальный барьер, чтобы занять его.

Таблица 3.5 – Длины связей Pt-C, C-O, энергия адсорбции (E_{ads}) и частота колебаний CO в зависимости от расстояния Pt-Sn, рассчитанные для моделей Pt₅₅, Pt₄₄Sn₁_{угол}, Pt₄₄Sn₁_{снизу}, Pt₄₄Sn₁_{край}

Структура	Pt-Sn, Å	Pt-C, Å	C-O, Å	E_{ads} , эВ	ν_{CO} , cm ⁻¹
Pt ₄₄ Sn ₁ _{край}	3.02	1.82	1.17	-2.10	2011
Pt ₄₄ Sn ₁ _{снизу}	3.35	1.81	1.17	-2.08	2026
Pt ₄₄ Sn ₁ _{угол}	3.98	1.81	1.17	-2.25	2028
Pt ₅₅	-	1.81	1.17	-2.20	2023

В центре поверхности (100) оптимизированного кластера Pt₅₅ была размещена одна молекула CO (рисунок 3.21 а), находящаяся в положении линейной адсорбции на одном атоме Pt. Мы оптимизировали ее геометрию и рассчитали колебательную частоту. Для моделирования влияния Sn в окружении Pt на частоту и энергию адсорбции молекулы CO были разработаны следующие три модели кластеров: Pt₅₄Sn₁_{угол}, Pt₅₄Sn₁_{снизу}, Pt₅₄Sn₁_{край} (рисунок 3.21 б-г). В этих моделях атом Pt в первой, второй и третьей координационных сферах с адсорбированной молекулой CO заменен атомом Sn. Длины связей Pt-C, C-O, энергия адсорбции (E_{ads}) и частота растяжения молекулы CO в зависимости от расстояния Pt-Sn приведены в таблице 3.5. При введении атома Sn длины связей Pt-C, C-O практически не изменяются и составляют 1.81 Å и 1.17 Å соответственно. В зависимости от положения атома Sn частота адсорбции и энергия молекулы CO могут как увеличиваться, так и уменьшаться по сравнению с чистой Pt. В экспериментальных ИК-Фурье-спектрах [141] частота растяжения связи C-O на катализаторе Pt-Sn ниже, чем на чистой Pt. Это позволяет предположить, что Sn находится в

первой координационной сфере Pt. В окружении Sn изменяется плотность d-состояний Pt, что влияет на энергию адсорбции CO. Плотность d-состояний (рисунок 3.22) поверхностных атомов Pt уменьшается вблизи поверхности Ферми, а центр d-зоны удаляется от нее, что соответствует уменьшению энергии связи [142]. Sn в первой координационной сфере снижает энергию адсорбции (таблица 3.5), что согласуется с экспериментальными данными [141].

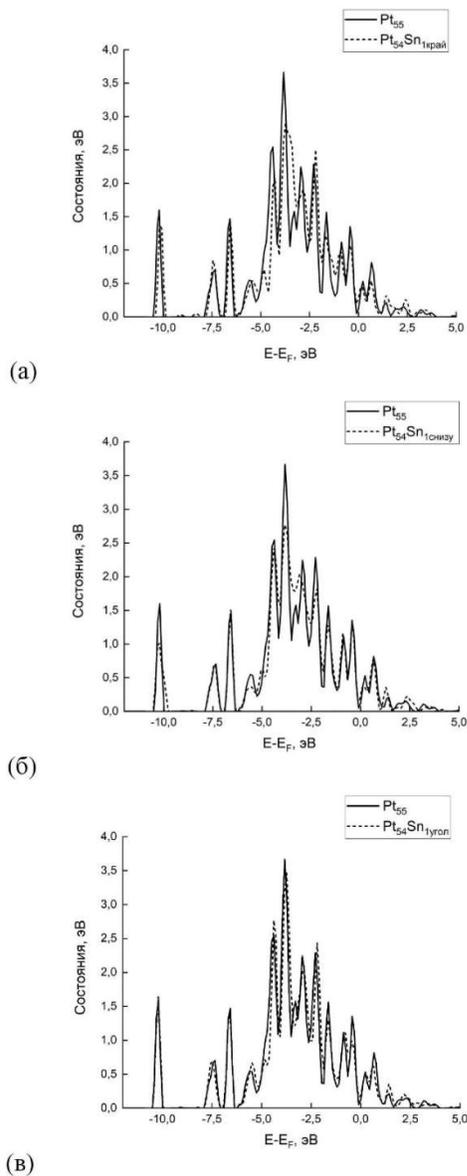


Рисунок 3.22 – Плотность d-состояний атома Pt, на котором адсорбирован CO. а) сравнение Pt₅₅ и Pt₄₄Sn₁край; б) сравнение Pt₅₅ и Pt₄₄Sn₁снизу; в) сравнение Pt₅₅ и Pt₄₄Sn₁угол

Дальнейшее моделирование адсорбции CO проводилось для трех различных моделей наночастиц. На каждой из трех наночастиц ($\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{12}$ кристалл, $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{12}$ ядро, $\text{Pt}_{43}\text{Sn}_{12}\text{Sn}$ ядро) в разных позициях располагалась одна молекула CO. Результаты расчетов длин связей Pt-C, C-O, энергий адсорбции и частот растяжения сведены в таблице 3.6. На данном кластере возможны три различные координации молекулы CO: линейная (адсорбция на одном атоме Pt), мостиковая (адсорбция между двумя атомами Pt) и ямная (адсорбция между тремя и более атомами Pt) (рисунок 3.23). При наличии Sn в первой и третьей структурах наблюдается изменение начальной координации молекулы CO. Из мостиковой и ямной координации она стремится перейти в линейную. Такое поведение наблюдается и в экспериментальных ИК-фурье-спектрах [143]: исчезают пики, соответствующие молекуле CO, адсорбированной между двумя и более атомами.

Расчеты показывают, что зависимость энергии адсорбции от частоты растяжения молекулы CO нелинейна, однако наблюдается кластеризация расчетных значений. Так, на рисунке 3.24 представлены частоты в зависимости от координации CO. Хорошо видно, что группа линейных карбониллов находится в диапазоне 1970–2025 см^{-1} , частоты мостиковых карбониллов в основном лежат в диапазоне 1810–1830 см^{-1} , а карбониллов в ямах – в диапазоне 1680–1780 см^{-1} . На рисунке 3.24 (б) показана энергия адсорбции в зависимости от координации CO. Рассчитанные энергии адсорбции в основном лежат в интервале 1.6–2.4 эВ и не зависят от координации CO. Две точки линейных карбониллов выпадают из общей тенденции (рисунок 3.24), их энергия адсорбции составляет ~ 0.5 эВ. В этих расчетах исходная структура кластера сильно изменилась при добавлении CO. Олово сегрегировало на поверхности, поэтому молекулы CO в этих двух случаях адсорбировались слабо. Кроме того, наблюдается уменьшение частот растяжения линейных карбониллов на кластерах с Sn по сравнению с Pt_{55} . Максимальное различие между кластером с Sn и без него составляет 49 см^{-1} .

Таблица 3.6 – Координация CO до и после геометрической оптимизации (* - линейная, ** - мостиковая, *** - ямка), длины связей Pt-C, C-O, энергии адсорбции и частоты колебаний CO на поверхностях различных кластеров. Структуры C1–C15 соответствуют CO на различных позициях кластера Pt₄₃Sn₁₂кристалл, Pt1–Pt8 – Pt₅₅, Ptc1-Ptc10 – Pt₄₃Sn₁₂Ртядро, Pts1-Pts3 – Pt₄₃Sn₁₂Ртобочка

структуры	Начальная координация CO	Конечная координация CO	Pt-C, Å	C-O, Å	E _{ads} , эВ	ν _{CO} , cm ⁻¹
C1	**	*	1.86	1.17	-2.17	1982
C2	**	**	2.03	1.19	-1.75	1813
C3	**	*	1.85	1.17	-1.93	1995
C4	**	**	1.96	1.19	-2.15	1826
C5	*	*	1.86	1.17	-1.68	1974
C6	*	*	1.87	1.17	-2.14	1998
C7	**	**	1.99	1.19	-2.04	1811
C8	**	*	1.87	1.17	-2.13	1986
C9	***	***	2.05	1.21	-1.88	1685
C10	***	*	1.86	1.17	-2.17	1984
C11	***	***	2.10	1.20	-1.77	1720
C12	***	**	2.03	1.19	-1.76	1811
C13	*	*	1.85	1.17	-2.02	1992
C14	*	*	1.83	1.17	-2.14	2017
C15	*	*	1.86	1.17	-2.17	1982
Pt1	**	**	1.96	1.19	-2.52	1822
Pt2	**	**	2.08	1.21	-1.94	1688
Pt3	*	*	1.85	1.17	-2.33	2007
Pt4	**	**	1.98	1.19	-2.15	1811
Pt5	*	*	1.83	1.17	-2.22	2003
Pt6	***	***	1.94	1.20	-2.03	1776
Pt7	***	***	2.14	1.20	-1.43	1730
Pt8	*	*	1.81	1.17	-2.20	2023
Ptc1	**	*	1.85	1.17	-1.74	1992
Ptc2	**	*	1.86	1.17	-2.19	1982
Ptc3	**	*	1.85	1.17	-2.10	1986
Ptc4	*	*	1.86	1.17	-2.23	1999

Ptc5	* * *	* *	2.03	1.19	-2.00	1819
Ptc6	* * *	* *	2.03	1.19	-1.93	1826
Ptc7	* * *	*	1.85	1.17	-0.69	1983
Ptc8	*	*	1.83	1.17	-2.34	2007
Ptc9	*	*	1.84	1.17	-1.76	1999
Ptc10	*	*	1.86	1.17	-2.20	1983
Pts1	* *	* *	2.03	1.19	-1.73	1827
Pts2	* * *	* * *	2.08	1.21	-1.78	1723
Pts3	*	*	1.81	1.17	-0.56	1997

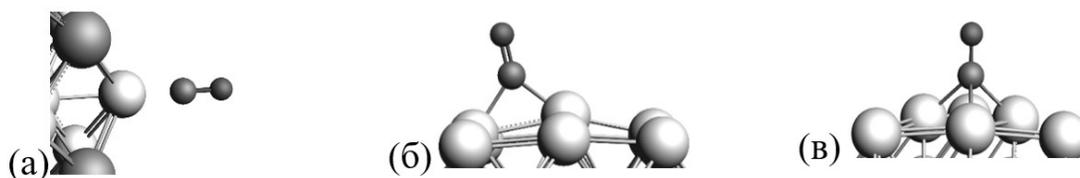


Рисунок 3.23 – Иллюстрация различных координаций CO на кластере:

а) линейная; б) мостик; в) ямка

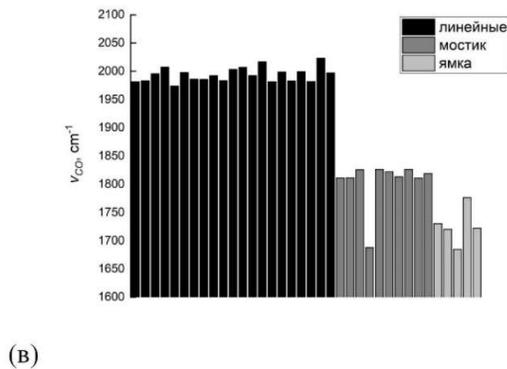
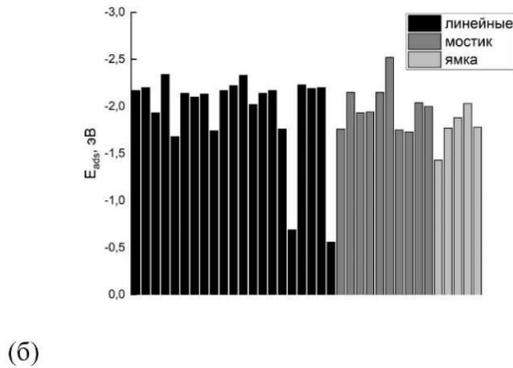
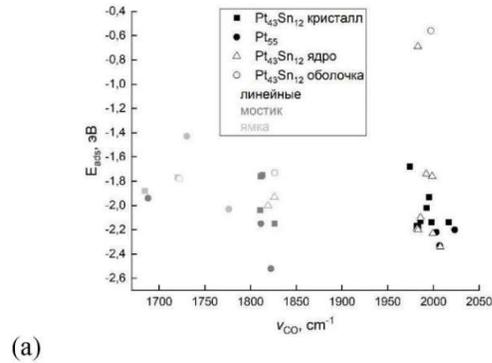


Рисунок 3.24 – а) Зависимость энергии адсорбции от частоты колебаний молекулы CO. Оттенок серого обозначает координацию CO, значок обозначает кластер. б) Энергии адсорбции CO в зависимости от координации в) Частоты колебания CO в зависимости от координации

Рассчитаны энергии адсорбции молекул CO, длины связей Pt-C, C-O, частоты растяжения связи C-O на поверхности моно- и биметаллических наночастиц Pt и PtSn. Рассчитанные значения для чистой платины хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными. В случае биметаллических наночастиц обнаружено, что в присутствии Sn

частоты растяжения молекулы CO на кластере Pt могут уменьшаться не более чем на 50 см^{-1} . Частоты растяжения молекул CO зависят от окружения атомов Pt, на которых они адсорбированы. Моделирование влияния Sn в окружении Pt показывает, что при нахождении Sn в первой координационной сфере частота уменьшается на 12 см^{-1} . Олово также уменьшает энергию связи на 0.1 эВ , при этом изменяются d-состояния Pt. Молекула CO слабее связана с наночастицей и может легко взаимодействовать с другими адсорбированными группами. Моделирование различных конфигураций биметаллических наночастиц показало, что энергетически выгодными являются частицы со структурой, в которой атомы платины расположены в ядре, а атомы олова – на поверхности. Этот факт хорошо согласуется с экспериментальным наблюдением сегрегации Sn на поверхности наночастиц.

3.3 Анализ механических свойств тонких плёнок методами молекулярной динамики и машинного обучения.

Существует два подхода к прогнозированию свойств новых материалов. Первый основан на численном моделировании с помощью молекулярной динамики. Второй – на анализе большого количества данных. С помощью анализа литературных источников методами машинного обучения можно выявить скрытые закономерности между структурой и свойствами материалов. В этом разделе оба подхода применены для исследования механических свойств тонких плёнок.

3.3.1 Исследование механических свойств плёнок с помощью молекулярной динамики с потенциалом ReaxFF

Было выполнено моделирование взаимодействия наноиндентора с поверхностью четырех пленок, имеющих различную степень кристалличности. Чтобы создать дефекты, начальная пленка с ГЦК структурой была нагрета до разных температур: 300, 2000, 2250 и 2500 К (далее обозначены как образцы 1, 2, 3, 4) в течение 30 пс. Затем пленка была быстро охлаждена, и полученная структура была оптимизирована с использованием метода градиентного спуска. Результаты, представляющие функции радиального распределения (RDF) атомов Со в четырех пленках, а также изображения структуры, полученные вдоль оси Z, приведены на рисунке 3.25.

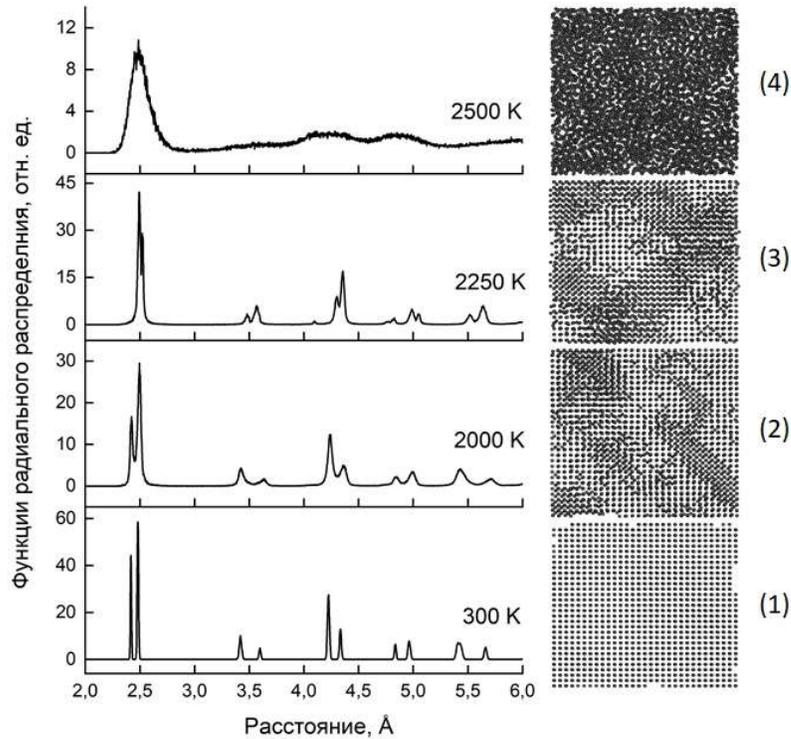


Рисунок 3.25 – Радиальные функции распределения и структуры образцов пленок кобальта № 1-4 вдоль оси Z для различных температур нагрева

Пленка 1 была почти идеальным кристаллом кобальта с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой. Нагрев образца 2 до 2000 К привел к появлению дефектов междоузелья, включая дефекты упаковки в его основной структуре. Интенсивность пиков радиальной функции распределения (RDF) уменьшилась вдвое, а их ширина посередине увеличилась. Такое поведение объясняется увеличением степени беспорядка в окружении атомов кобальта, вызванного их отклонением от идеальных положений в кристаллической решетке. Для образца 3 был обнаружен переход, который проявился в смещении пиков RDF и изменении порядка интенсивностей пиков, при этом ширина отдельных пиков осталась практически неизменной. Образец 4 представлял собой аморфную фазу кобальта, это подтверждалось широким первым пиком в соответствующей RDF и практически полным отсутствием других узких пиков. Полученные

таким образом структуры пленок использовались в численных экспериментах по наноиндентированию.

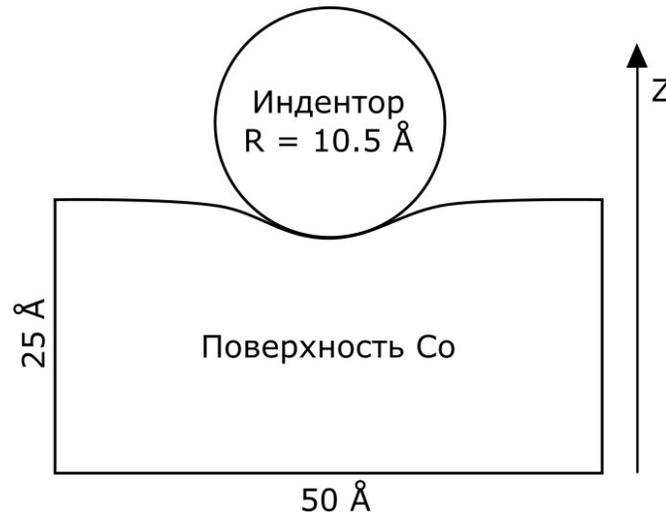


Рисунок 3.26 – Схематическое изображение геометрии численного индентирования пленки кобальта

На рисунке 3.26 представлена схема численного наноиндентирования. Процесс состоит в опускании и поднятии абсолютно твердого индентора в форме шара вдоль оси Z и измерении силы, действующей на индентор. График зависимости этой силы от глубины погружения представляет собой кривую нагрузки-разгрузки. На рисунке 3.27 показана кривая нагрузки-разгрузки для образца 1. Кривая нагружения продолжает возрастать до достижения точки 1, где достигается максимальная нагрузка в размере 180 нН. Затем кривая прерывается, и значение нагрузки падает до точки 2. Чтобы объяснить такое поведение кривой в точках 1 и 2, мы использовали расчет параметра центросимметрии [144] для всех атомов с помощью уравнения Кельхнера. Для определения принадлежности атома к идеальной решетке, поверхности или к наличию локальных дефектов и дислокаций в твердых телах, удобно использовать данный параметр. В случае атома в кристалле значение этого параметра приближается к нулю.

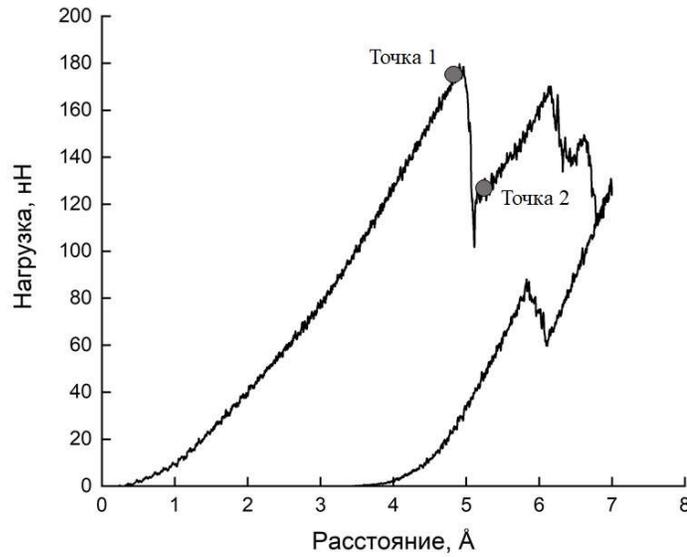


Рисунок 3.27 – Кривая нагрузки-разгрузки для кристаллического образца №1

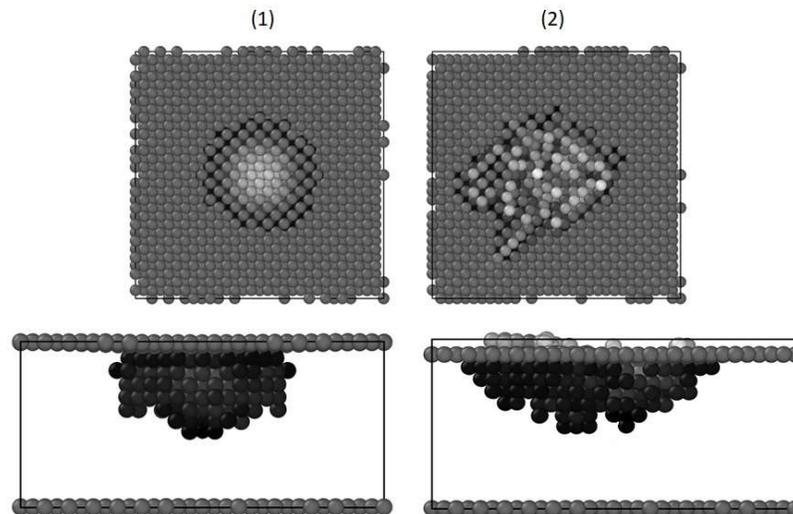


Рисунок 3.28 – Изображения атомов плёнки № 1 в точках 1 и 2 на кривой нагрузки-разгрузки. *Верхняя часть рисунка*: проекция перпендикулярно оси Z ; *нижняя часть рисунка*: проекция перпендикулярно оси Y . На рисунке изображены атомы с параметром центросимметрии более 0.1

На рисунке 3.28 для положений индентора 1 и 2 показаны атомы образца 1, у которых значение параметра центросимметрии больше 0.1. На верхней части рисунка показан обзорный вид поверхности сверху (вдоль оси Z), а на нижней – профиль поверхности сбоку (вдоль оси Y). До разрыва

кривой нагрузки область контакта имела симметричную форму и повторяла сферическую форму индентора. Однако в точке 2, после разрыва, на поверхности возникла трещина, и часть материала была выдавлена на поверхность. Резкое снижение нагрузки, отраженное на кривой нагрузки, свидетельствует о формировании и распространении новых дефектов, что приводит к увеличению мягкости материала.

Кривые нагрузки-разгрузки для образцов 2-4 приведены на рисунке 3.29. Максимальная нагрузка, которую достигают пленки 2 и 3, составляет порядка 110 нН, в то время как для пленки 4 при максимальном продвижении индентора в материал эта величина составляет всего 17 нН. Отметим, что для образцов 1-3 заметное увеличение нагрузки начинается при глубине проникновения $h_i \sim 0.2-0.5 \text{ \AA}$. Для образца 4 величина нагрузки заметно возрастает начиная с глубины порядка 3.9 \AA . Поверхностная плотность образца 4 заметно ниже из-за значительного беспорядка, и по мере проникновения индентора на первые несколько ангстрем верхние слои становятся более компактными, а заметного отклика не наблюдается.

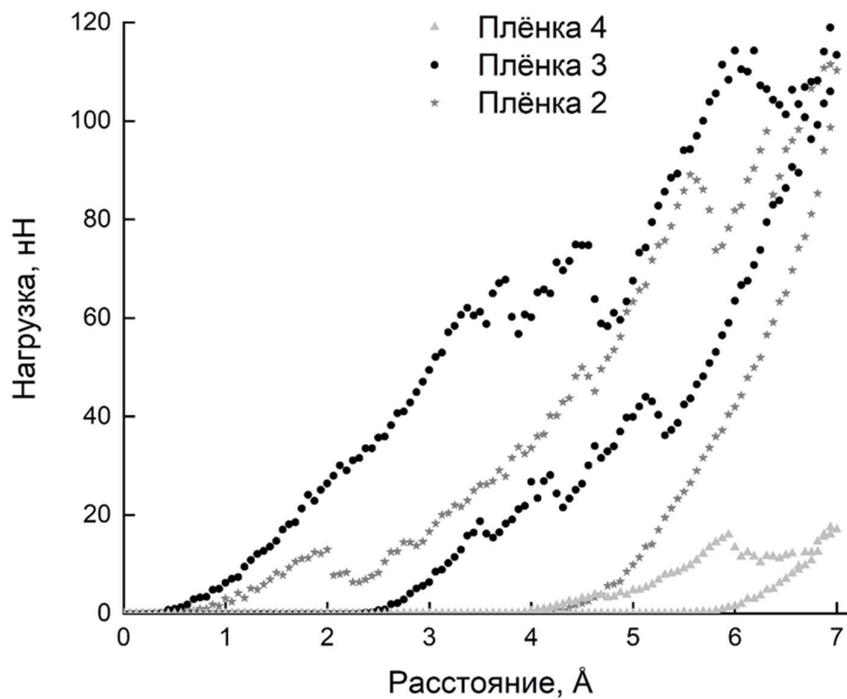


Рисунок 3.29 – Кривые нагрузки-разгрузки для образцов № 2–4

При вытаскивании индентора кривые разгрузки не возвращаются в исходную точку. Такое поведение свидетельствует о необратимой пластической деформации в образцах [145]. Если обозначить через h_f значение, при котором исчезает усилие при разгрузке, то разница d между h_i и h_f дает глубину кратера, оставленного индентором после его втягивания. Значения для h_i , h_f и d , приведены в таблице 3.7. Образец 4 более пластичен, чем остальные, так как в нём наблюдалась наименьшая глубина кратера. Остальные образцы частично сохранили кристалличность. Стоит отметить, что наличие в них точечных дефектов может препятствовать развитию протяжённых дефектов при движении индентора.

Таблица 3.7 – Результаты эксперимента численного индентирования образцов №1–4

Плѐнка №	h_i , Å	h_f , Å	d , Å	E , ГПа
1	0.22	3.36	3.14	343
2	0.56	4.13	3.57	303
3	0.38	2.38	2	235
4	3.88	5.44	1.56	81

Модуль Юнга E рассчитывался из кривых наноиндентирования по методу Оливера-Фарра [146]. Он уменьшается с 343 до 81 ГПа по мере увеличения концентрации дефектов в пленках, начиная с пленки 1 с высокой степенью кристалличности и заканчивая пленкой 4, которая является аморфной. Результаты численного моделирования для некристаллических структур кобальта хорошо соответствуют экспериментальным данным. В работе [147] были проведены экспериментальные исследования микроструктур кобальта с большим количеством дефектов. В наноиндентировании был измерен модуль Юнга, который уменьшался с увеличением количества дефектов и находился в диапазоне 181-218 ГПа в зависимости от методики подготовки образцов. Образцы, полученные в

данной работе, наиболее сходны с пленкой 3, рассматриваемой в настоящем исследовании, у которой модуль Юнга составляет 235 ГПа. Кобальтовые наноструктуры с высокой пористостью исследовались в работе [148]. Модуль Юнга для материала, содержащего 82% пористого ГЦК кобальта, был в диапазоне от 94 до 102 ГПа. Наши численные эксперименты показали, что аморфная пленка 4, полученная при высокой температуре (2500 К) и обладающая модулем Юнга 81 ГПа, соответствует этому же диапазону.

В данной части работы была разработана методика для проведения расчётов молекулярной динамики с использованием потенциала ReaxFF. Эта методика предназначена для моделирования процесса наноиндентирования металлических пленок с различной степенью кристалличности. Для изменения степени дефектности структуры был использован метод кратковременного нагрева образца выше температуры плавления, за которым следовало резкое охлаждение. Из численных экспериментов по наноиндентированию, в которых использовался сферический индентор радиусом 10.5 Å, были получены кривые нагрузки – разгрузки для четырех образцов. Установлено, что резкие изменения кривых нагружения связаны с образованием протяженного дефекта (трещины), при этом часть материала пленки из кратера вытесняется на поверхность индентором. Методом Оливера-Фарра были вычислены параметры глубины поверхностной неупругой деформации и модуля Юнга на основе полученных кривых. При увеличении концентрации дефектов наблюдается снижение модуля Юнга от 353 ГПа в идеально кристаллической пленке до 81 ГПа в аморфной пленке. Эти результаты согласуются с данными эксперимента по наноиндентированию кобальтовых микроструктур. Разработанный численный метод моделирования открывает новые возможности для автоматизированного проектирования новых нанопокровтий с заданными механическими и трибологическими свойствами.

3.3.2 Определение взаимосвязи между параметрами синтеза и механическими свойствами плёнок методами машинного обучения

Установки магнетронного распыления могут работать в разных режимах. Различают три основных режима работы: при постоянном токе, переменном токе и импульсном токе. Параметры ионизации и распределения кинетической энергии ионов специфичны для каждого режима, и результаты напыления при постоянном токе не могут быть напрямую сравнены с напылением в других режимах. Поэтому в данной работе исследования ограничены покрытиями, полученными магнетронным распылением на постоянном токе.

Применение алгоритмов машинного обучения требует подготовки достаточно полной базы данных для обеспечения высокой обобщающей способности обучаемой модели. Сбор данных является критически важным шагом на пути к построению хорошей модели. Исходные данные должны обладать следующими свойствами: достаточно большим объемом, малой разреженностью, высокой связностью и надежностью. Построение модели на основе данных, полученных на одной экспериментальной установке, приводит к переобучению и невозможности применения этой модели в других условиях. Поэтому необходимо стремиться к разнообразию источников данных. С другой стороны, невозможно обучить точную модель на данных, полученных при слишком широком распределении экспериментальных условий.

База данных была составлена из статей, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science. Поиск осуществлялся по ключевым словам "нитрид титана" и "магнетронное распыление". Общее количество статей с такими ключевыми словами составило более тысячи, и результаты были отсортированы по количеству цитирований. Затем было отобрано подмножество работ, в которых авторы предоставили достаточное количество экспериментальных параметров (также проверялась дополнительная информация и перекрестные ссылки внутри основного текста). Чаще всего в публикациях применялось наноиндентирование для определения твердости, поэтому мы

сосредоточились на этом параметре для прогнозирования. После тщательной оценки проанализированное подмножество содержало 48 статей с 281 экспериментом.

Таблица 3.8 – Список дескрипторов, связанных с процессом напыления и свойствами получаемого материала

Дескриптор	Тип	Комментарии
Параметры установки нанесения		
Reactive	Категориальный	Реакционный/нереакционный режим установки
Balance	Категориальный	Тип магнетрона
P0	Числовой	Остаточное давление, Па
Pwork		Рабочее давление, Па
TargetSize		Размер мишени, мм
CathDist		Расстояние от катода до подложки, см
N2/Ar		Отношение парциальных давлений или потоков аргона и азота во время нанесения
PowDensity		Мощность установки, Вт/см ²
Bias		Напряжение на подложке, В
T		Температура подложки, °С
DeposRate		Скорость нанесения плёнки, нм/мин
IonAtomRatio		Количество ионизированных атомов, к общему количеству атомов газа.
Sublayer		Наличие буферного слоя перед нанесением.
Свойства подложки		
SubType		Материал подложки
SubRough		Шероховатость подложки, нм
SubH		Твёрдость подложки, ГПа
Параметры измерения получаемых материалов		
IndentMethod	Категориальный	Тип используемого индентора
IndentLoad		Нагрузка на индентор, Н
Структурные параметры покрытия		
CoatThick		Толщина напыления, мкм
CoatDen		Плотность покрытия, г/см ³
Ti/N		Отношение титана к азоту
CoatRough		Шероховатость покрытия, нм
GrainSize		Размер зёрен, нм
LatStrain		Растяжение решётки на основе рентгеноструктурных данных, %
CoatIntStress		Внутренние напряжения, ГПа
H		Твёрдость, ГПа
E		Модуль Юнга, ГПа

В таблице 3.8 приведены параметры напыления покрытий, описанные в публикациях. Дескрипторы эксперимента можно разделить на группы по их происхождению: напыление покрытия, структура покрытия, механические свойства покрытия. Результаты механических или трибологических испытаний могут дополнительно зависеть от их параметров, например, от нагрузки на индентор или влажности при измерении коэффициента трения.

Общая разреженность собранной базы данных составила 50%, и она неоднородно распределена по статьям и дескрипторам (рисунок 3.30 (а)). Каждый столбец на рисунке 3.30 (а) представляет собой эксперимент по напылению покрытия, характеризуемый дескрипторами из таблицы 3.8. Разреженность варьируется от 0 до 99% для векторов дескрипторов (горизонтальные строки на рисунке 3.30 (а)) и от 32 до 70% для векторов экспериментов (вертикальные столбцы на рисунке 3.30 (а)). На рисунке 3.30 (б) показано, сколько статей с определенным количеством образцов содержится в базе данных.

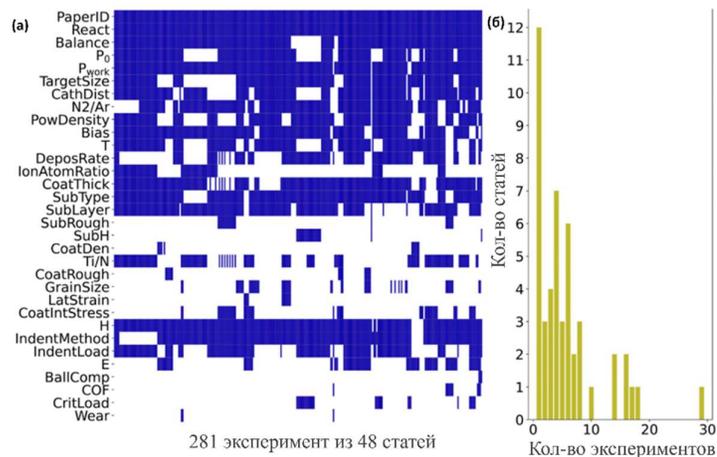


Рисунок 3.30 – (а) Разреженность базы данных (синие ячейки – заполненные значения), демонстрирующая сообщенные экспериментальные параметры в 281 независимом эксперименте по напылению из 48 статей. (б) Статистический анализ количества экспериментов, о которых сообщается в статьях, включенных в базу данных

Дескрипторы и эксперименты с низкой разреженностью были отфильтрованы, и оставшиеся дескрипторы представлены на рисунке 3.31. Для дальнейшего анализа были оставлены только дескрипторы с разреженностью менее 50%. Общая разреженность для отфильтрованных дескрипторов составила менее 20%.

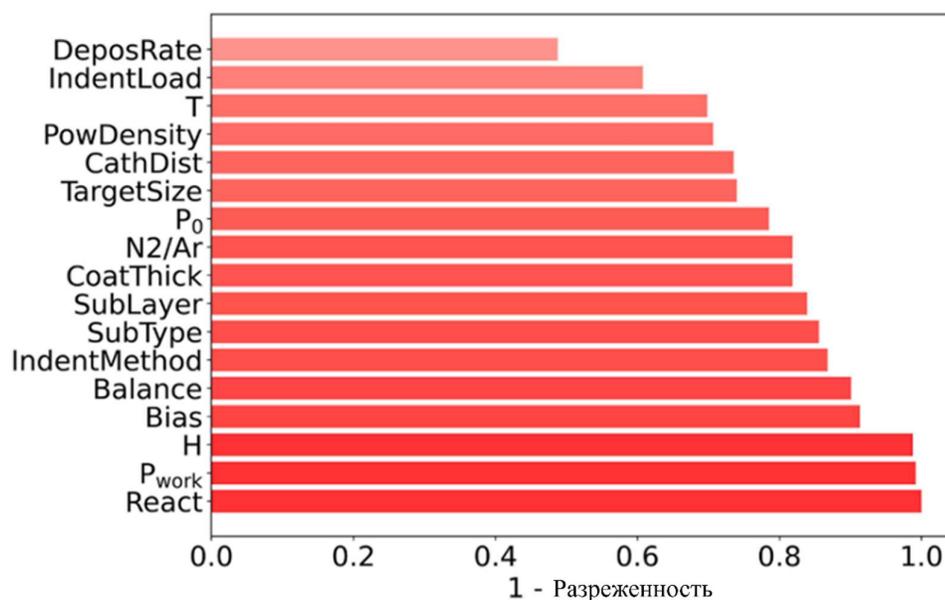


Рисунок 3.31 – Разреженность дескрипторов в отфильтрованной базе данных (1.0 означает отсутствие пропущенных значений; 0.0 - отсутствие заполненных значений)

На рисунке 3.32 приведены значения R^2 для прогноза твердости с использованием отфильтрованных дескрипторов, представленных на рисунке 3.31, и всех дескрипторов, представленных на рисунке 3.30 (а) (штриховка внутри столбиков). Фильтрация улучшила качество предсказания твердости. Интересно, что на алгоритм ExtraTrees фильтрация практически не влияет, поскольку он изначально отбрасывает нерелевантные признаки. Напротив, методы RidgeCV и SVM улучшили свое качество более чем на 10%.

Наилучшие результаты демонстрирует алгоритм ExtraTrees со значением R^2 , равным 0.82. Качество SVM несколько ниже: $R^2 = 0.77$. И ExtraTrees, и SVM воспроизводят статистически значимую зависимость

жесткости от экспериментальных дескрипторов. Алгоритм линейной гребневой регрессии с наивысшей оценкой 0.6 не воспроизводит такую зависимость. Метод заполнения недостающих значений незначительно влияет на качество предсказания.

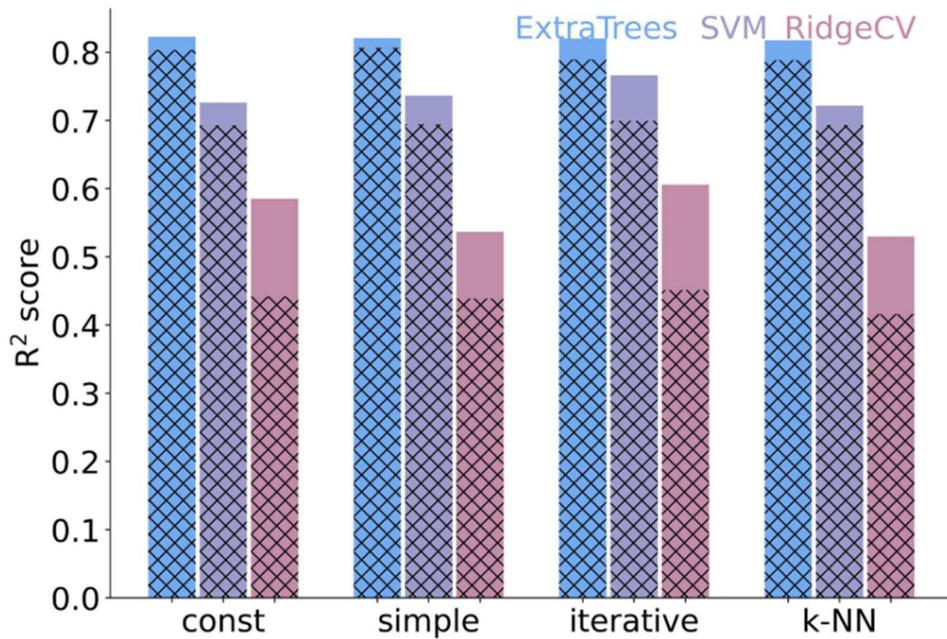


Рисунок 3.32 – Эффективность различных алгоритмов МО и схем замещения недостающих данных для предсказания твердости после фильтрации базы данных. На каждой полосе штриховкой отмечено значение R^2 , оцененного до фильтрации данных

Некоторые экспериментальные дескрипторы оказывают большее влияние на получаемые свойства покрытий. Для определения наиболее важных экспериментальных параметров мы использовали два подхода: анализ важности встроенных признаков алгоритма ExtraTrees и качество перекрестной валидации. Встроенная важность признака вычисляется как нормированное суммарное уменьшение средней квадратичной ошибки по всем разбиениям выборки для данного признака. В каждом узле дерева решений признак (температура, давление, тип подложки и т.д.) и точка

отсечения для этого признака разбивают набор образцов, относящихся к этому узлу. Затем оценивается важность с уменьшением критерия на всех узлах, где этот признак использовался для разбиения. Такой метод известен также как критерий важности Джини [149]. В последнем подходе мы предполагаем, что наиболее важные комбинации дескрипторов обеспечивают наилучшее качество предсказания твердости.

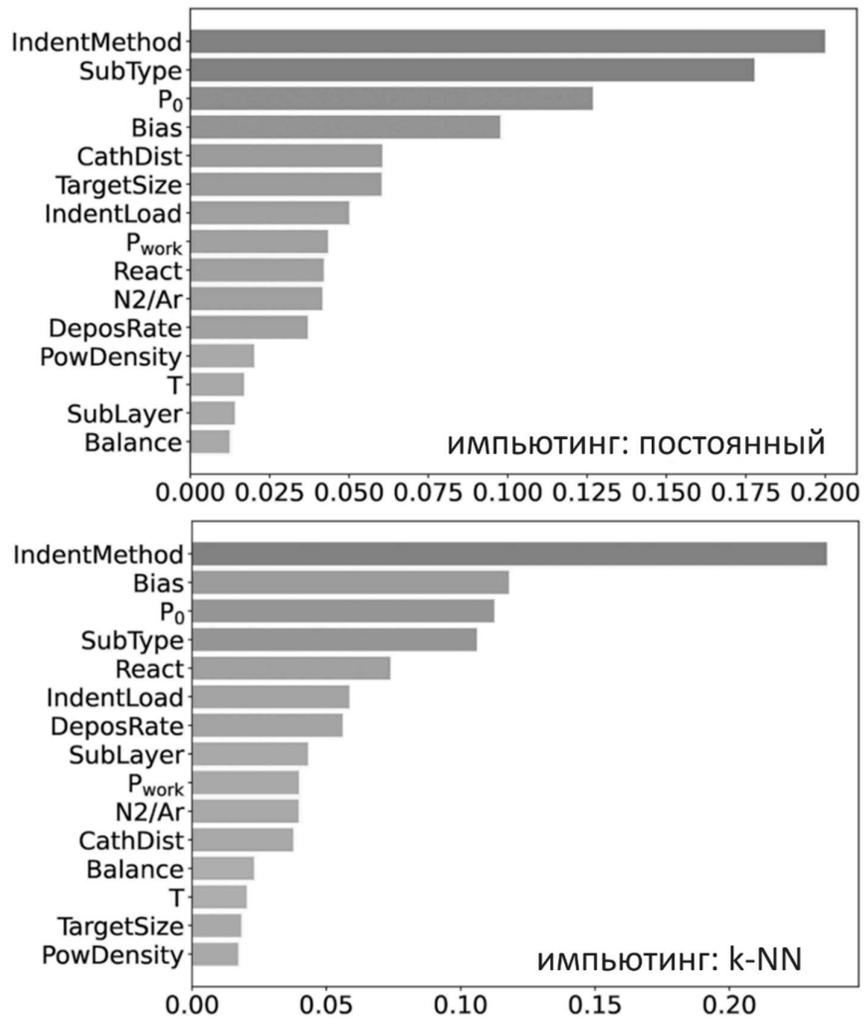


Рисунок 3.33 – Анализ важности признаков на предсказание твёрдости с помощью модели ExtraTrees с двумя методами замены недостающих значений, постоянным и k-NN

Таблица 3.9 – Комбинации экспериментальных дескрипторов, обеспечивающие наибольшие значения R^2 предсказания твердости (метод: ExtraTrees; метод заполнения недостающих данных: константный)

Дескриптор	CathDist	PowDensity	P_0
R^2	0.6	0.55	0.51
Дескриптор	IndentMethod	P_{work}	SubType
R^2	0.42	0.4	0.39
Дескриптор	Bias, CathDist	Bias, SubType	Bias, P_0
R^2	0.76	0.74	0.73
Дескриптор	SubT, CathDist	CathDist, PowDensity	CathDist, SubType
R^2	0.68	0.68	0.68
Дескриптор	Bias, SubType, PowDensity	IndentMethod, Bias, CathDist	Bias, T, P_0
R^2	0.76	0.76	0.75
Дескриптор	N_2/Ar , Bias, SubType, PowDensity		
R^2	0.8		

На рисунке 3.33 показаны дескрипторы, отсортированные по степени важности, оцененной методом ExtraTrees. Наиболее важными дескрипторами оказались: метод индентирования (IndentMethod), остаточное давление (P_0), напряжение смещения (Bias) и материал подложки (SubType). На порядок значимости влияет метод замены недостающих данных. Оба подхода, постоянный и k-NN, определили в качестве важных параметров остаточное давление, напряжение смещения, тип подложки и метод индентирования. Этот результат полностью подтверждается экспериментом. Высокое остаточное давление в камере приводит к появлению дефектов в решетке TiN.

Напряжение смещения определяет кинетическую энергию ионов, бомбардирующих подложку. Тип подложки влияет на ориентацию роста пленки TiN. Наконец, результаты измерения твердости сильно зависят от методики индентирования. Все эти параметры определяют полученные значения твердости получаемого покрытия и должны корректироваться в ходе эксперимента.

В таблице 3.9 приведены различные комбинации дескрипторов, обеспечивающих высокое качество прогнозирования твердости. С этой точки зрения для алгоритма ExtraTrees с постоянным заменителем недостающих данных наиболее важными дескрипторами оказались: расстояние до катода (R^2 0.6), плотность мощности на катоде (R^2 0.55), остаточное давление (R^2 0.51). Для SVR с заменителем k-NN важными дескрипторами оказались: остаточное давление (R^2 0.49) и материал подложки (R^2 0.32). Для алгоритма ExtraTrees наиболее важными парами оказались: расстояние между катодами и напряжение смещения (R^2 0.76), напряжение смещения и материал подложки (R^2 0.4), остаточное давление и напряжение смещения (R^2 0.73). Хорошее качество прогнозирования для SVR при использовании двух дескрипторов обеспечили: тип подложки и остаточное давление (R^2 0.64), остаточное давление и расстояние между катодами (R^2 0.63). Лучшей комбинацией из четырех дескрипторов для ExtraTrees оказались: отношение N_2/Ar , напряжение смещения, материал подложки и плотность мощности на катоде, что обеспечило R^2 0.8.

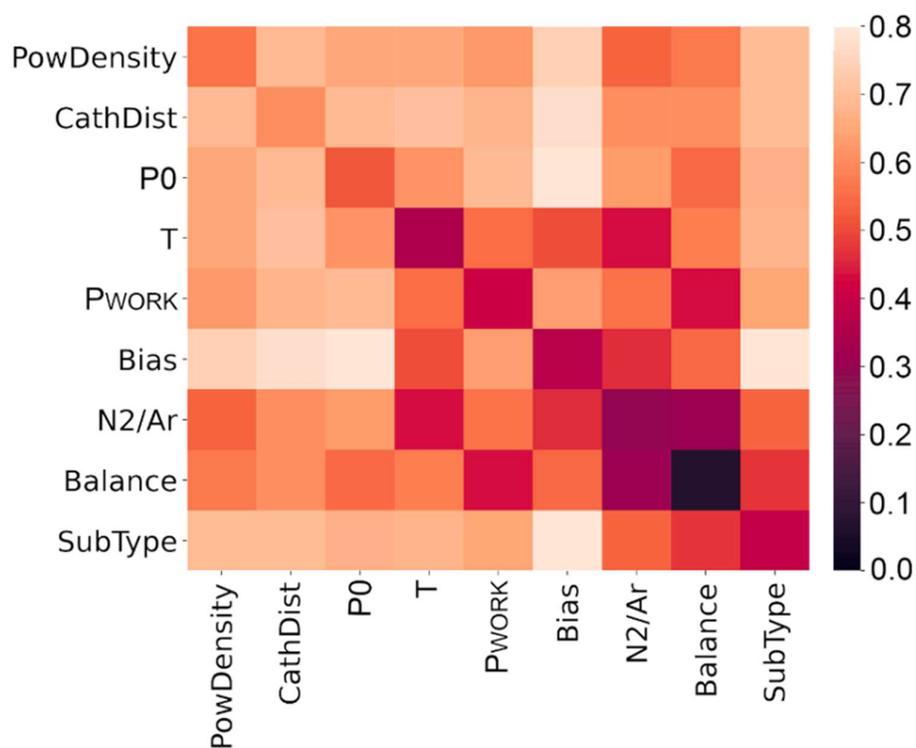


Рисунок 3.34 – Тепловая карта (R^2 – коэффициента детерминации) для предсказания твердости по лучшим параметрам

На рисунке 3.34 представлена двумерная визуализация этих результатов. Ячейки с темным цветом указывают на низкое качество предсказания для данной пары дескрипторов, в то время как светлым цветом выделены важные пары дескрипторов. Столбцы и строки, относящиеся к напряжению смещения и расстоянию от катода до подложки, содержат больше ячеек с высокими значениями R^2 .

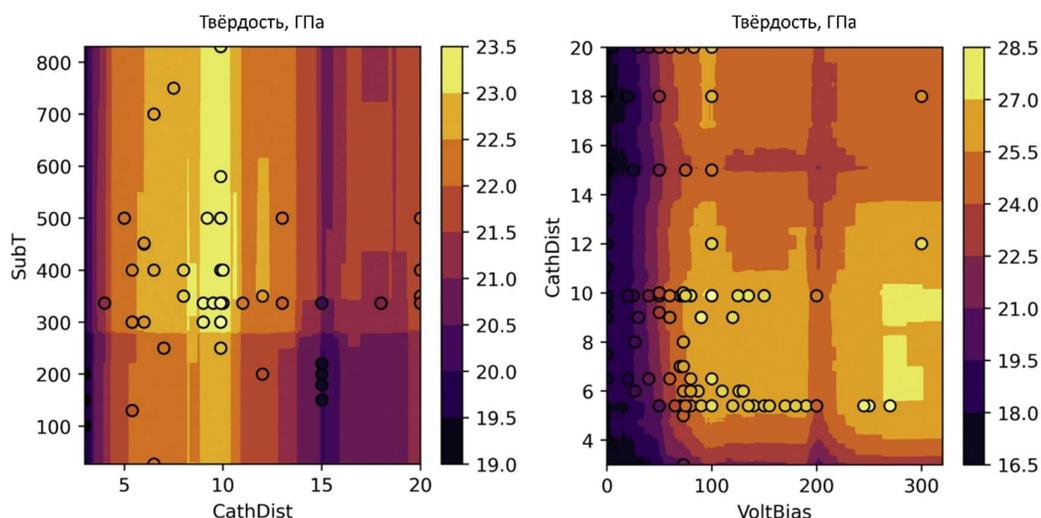


Рисунок 3.35 – Прогнозируемая твердость предварительно обученным алгоритмом ExtraTrees как функция двух дескрипторов эксперимента.

Цветные точки – проекции из базы данных на плоскость графика

Практическое применение обученного алгоритма связано с обратным проектированием покрытий. Алгоритм предсказывает твердость для любой комбинации экспериментальных дескрипторов. Все пространство дескрипторов может быть легко просканировано в поисках областей с наибольшими или наименьшими значениями требуемого свойства. Графики на рисунке 3.35 визуализируют предсказанную твердость как функцию двух дескрипторов эксперимента при фиксации всех остальных дескрипторов. На основании литературных данных алгоритм предсказывает твердость выше 25 ГПа для расстояния между катодом и образцом 8 см, напряжения смещения выше 100 В и повышенной температуры подложки. Предсказанные области интереса могут быть выбраны экспериментаторами при пробном синтезе для сокращения времени оптимизации параметров синтеза.

Наилучшее качество предсказания $R^2 = 0.82$ получилось при обучении алгоритма Extra Trees на всех дескрипторах, представленных на рисунке 3.31. Такое значение согласуется с опубликованными статистическими анализами баз данных, собранными из независимых источников. Например, Хакурел и др. [87] использовали градиентный бустинг и получили $R^2 = 0.9$ для модуля

Юнга для базы данных тугоплавких сплавов. При расширении базы данных тугоплавкими сплавами качество снизилось до 0.71. Хасан и др. [86] предсказывали значения коэффициентов трения и скорости изнашивания для алюминиевых сплавов. Алгоритм k-NN показал наилучшее качество предсказания $R^2 = 0.83$ для коэффициента трения и Random Forest - $R^2 = 0.81$ для скорости изнашивания.

Extra Trees и SVM с RBF-ядром показывают близкие значения R^2 , которые значительно выше, чем у гребневой регрессии. Последняя может отражать только линейные зависимости между целью и признаками. Если твёрдость нелинейно зависит от параметров эксперимента, то линейная регрессия не сможет ее предсказать. Еще одним наблюдением является то, что алгоритм Extra Trees работает лучше по сравнению с SVM. Эти результаты согласуются с работами [83, 86, 150]. В работе [83] ансамблевый алгоритм Random Forest превзошел Kernel Ridge Regression, который аналогичен методу SVR, примененному в данной работе. В работе [86] Random Forest показал лучшие результаты, чем SVM, для трибологических задач. Возможная причина лучших результатов модели ExtraTrees связана с ее кусочным характером, который позволяет улавливать немонотонные тенденции в сложных выборках.

Взаимосвязь между экспериментальными дескрипторами и целевым свойством является сложной, и алгоритм машинного обучения должен получать данные, статистически сбалансированные по пространству варьируемых параметров. Более низкие значения показателя R^2 объясняются происхождением обучающей выборки, составленной из имеющихся опубликованных работ. Существует два основных источника неопределенности. Первый связан с экспериментальными параметрами, которые не указаны в публикации. Это относится, например, к конструкции экспериментальной камеры, влияющей на конфигурацию линий магнитного поля от катода (в основном для несбалансированного магнетрона) и соотношение заряженных ионов, бомбардирующих подложку при осаждении.

На наличие скрытых (неучтенных) параметров указывает анализ методами заполнения недостающих данных. Ни один из методов заполнения не смог существенно повлиять на обучение алгоритмов. Это может свидетельствовать о наличии других информативных признаков, оказывающих более сильное влияние на качество обучаемой модели.

Из анализа таблицы 3.9 и рисунка 3.34 следует, что 2 дескриптора обеспечивают высокое качество предсказания при общем количестве экспериментальных параметров более 10. Причиной такого поведения является статистически несбалансированный разброс экспериментальных параметров, приводимых разными авторами. Количество экспериментов по напылению сильно варьируется от статьи к статье. Во многих статьях приводится только один эксперимент, в других – результаты более 10 напылений. Однако часто в каждой статье варьируется только один параметр, без учета совместных зависимостей. Такой выборки достаточно для линейных зависимостей между свойствами покрытия и экспериментальными параметрами. Оказывается, что большинство параметров влияет на результирующее свойство нелинейно, и линейный вид модели для всей совокупности параметров не может быть принят.

Таким образом, была исследована проблема практического применения методов машинного обучения для прогнозирования механических характеристик TiN покрытий по базе данных публикаций независимых авторов. Обучающая выборка была составлена из 281 эксперимента, каждый из которых характеризовался набором параметров напыления (дескрипторов эксперимента). В качестве целевого признака рассматривалась твердость, поскольку эта характеристика анализировалась для большинства покрытий после осаждения. Алгоритм SVM и ExtraTrees показал наилучшее качество предсказания, равное 0.8 по показателю R^2 . Для получения такого качества большое значение имела предварительная фильтрация данных. Различные методы восстановления недостающих данных не оказали существенного влияния на качество предсказания, но повлияли на анализ важности

признаков. Согласно результатам отбора признаков, наиболее важными параметрами, определяющими твердость TiN покрытий, являются расстояние от катода до подложки, остаточное давление в камере, тип подложки, приложенное напряжение смещения и метод индентирования. Этот выбор параметров хорошо согласуется с физическими процессами, происходящими в процессе магнетронного распыления на постоянном токе.

Обученный алгоритм был применен к обратной задаче проектирования. Алгоритм предсказывает твердость для любой точки в пространстве экспериментальных параметров. Области с ожидаемыми низкими и высокими значениями твердости визуализируются на двумерных контурных графиках. Такой подход позволяет ускорить проектирование материалов с заданными механическими и трибологическими свойствами.

Методы машинного обучения предлагают уникальный инструментарий для анализа данных и прогнозирования. Данная работа с оригинальными публикациями показала отсутствие во многих публикациях важной информации, касающейся свойств поверхности для экспериментов по наноиндентированию, деталей геометрии несбалансированного магнетрона, процедуры отжига подложек из нержавеющей стали и др.

3.4 Рентгеноспектральная диагностика локальной атомной структуры наночастиц в ходе каталитических реакций

В данной части работы описано применение XAS с временным разрешением для исследования связи каталитических свойств и структуры частиц Cu на поверхности CeO₂. Разработанная экспериментальная методика и современные подходы для анализа спектров применены для определения зарядового состояния активных центров катализатора в ходе реакции.

На рисунке 3.36 (а) приведено сравнение спектров XANES за К краем меди катализатора Cu/CeO₂, прокаленного при 300 °С в 4% O₂ в аргоне, со спектрами различных эталонов, содержащих медь в различных зарядовых состояниях. Спектр прокаленного катализатора более всего совпадает со спектром CuO, в котором катионы Cu²⁺ находятся в квадратно-плоской координации с кислородом. Для сравнения, на спектре другого реперного образца Cu(NO₃)₂·6H₂O, содержащего катионы Cu²⁺ в искаженно-октаэдрическом окружении [Cu(H₂O)₆]²⁺, нет плеча при 8985 эВ, соответствующего дипольно-разрешенному электронному переходу 1s - 4p_z. Также образец Cu(NO₃)₂·6H₂O имеет гораздо более высокий пик при 8996 эВ. Отсутствие пика при 9016 эВ для катализатора Cu/CeO₂ характерно для высокодисперсных центров Cu²⁺ на поверхности кристаллитов церия [151, 152]. Как показано на рисунке 3.36 (в) и в таблице 3.10, подгонка спектра EXAFS за К краем Cu катализатора указывает на наличие в среднем 3.9 кислородных соседей вокруг меди на расстоянии 1.929 Å. Это расстояние несколько меньше расстояний медь-кислород CuO (1.95–1.96 Å), и совпадает с расстояниями, которые были получены для высокодисперсной меди на церии в литературе [152-154]. Вторая координационная оболочка меди (Cu-O-Cu) может быть подогнана 0.7 атомов меди на расстоянии около 2.87 Å. Данные ЭПР спектроскопии указывают на присутствие преимущественно димеров Cu²⁺ в этом катализаторе [155], что хорошо коррелирует с малым числом медных соседей во второй координационной оболочке меди, оцененным по анализу EXAFS спектров. Кроме того, эти результаты

согласуются с более ранними работами, свидетельствующими о стабилизации высокодисперсных форм Cu^{2+} на поверхности церия в окислительной атмосфере, что описывается явлением смачивания [154], которое было подтверждено теоретическими работами [156, 157].

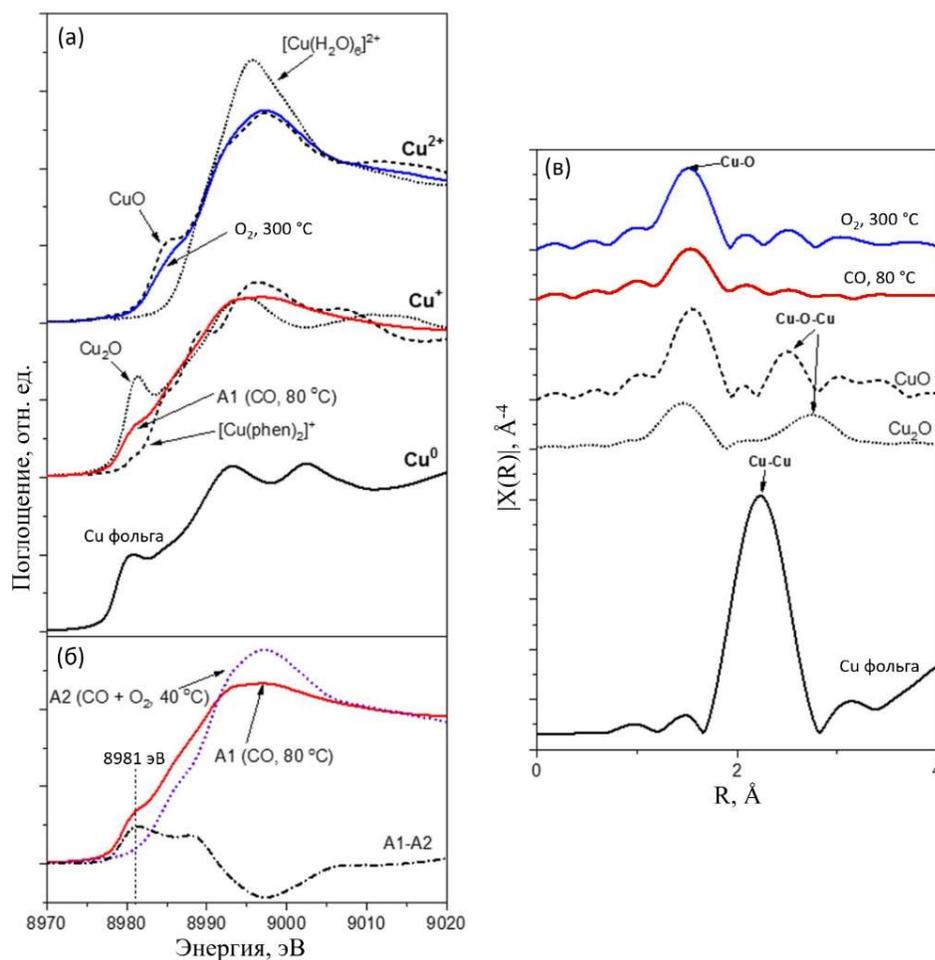


Рисунок 3.36 – (а) XANES спектры за К краем Cu катализатора Cu/CeO_2 после прокаливания в 4% O_2 в Ar при 300 °C и выдержки в 1% CO в Ar при 80 °C в сравнении с эталонами Cu^{2+} , Cu^+ и Cu^0 . (б) Спектры XANES за К краем Cu в катализаторе Cu/CeO_2 после выдержки в 1% CO в Ar при 80 °C (A1, красная линия) и в 1% CO + 4 % O_2 в Ar при 40 °C (A2, синяя линия), разностный спектр A1-A2 (чёрная линия). (в) Фурье-преобразованные спектры EXAFS за К краем Cu катализатора Cu/CeO_2 после прокаливания в 4% O_2 в Ar при 300 °C и после воздействия 1% CO в Ar при 80 °C в сравнении с спектрами CuO, Cu_2O и медной фольги

Таблица 3.10 – Результаты подгонки EXAFS спектров катализатора Cu/CeO₂. N – количество соседей, σ^2 – фактор Дебая-Воллера, R – полученное расстояние, ΔE_0 – сдвиг по энергии.

Координационная сфера	N	$\sigma^2, \text{Å}^2$	R, Å	$\Delta E_0, \text{эВ}$
Катализатор выдержан в 4% O ₂ в аргоне при 300 °С				
Cu-O	3.9±0.2	0.0045±0.0006	1.929±0.005	5.6±0.8
Cu-O-Cu	0.7±0.6	0.009±0.006	2.87± 0.01	5.6±0.8
Катализатор выдержан в 1% CO в аргоне при 80 °С				
Cu-O	2.4± 0.4	0.005±0.002	1.94±0.01	8.7 ± 2.4

Также были проанализированы спектры за К краем Cu катализатора Cu/CeO₂ при воздействии CO при 80 °С (рисунок 3.36 (а,в)). При подгонке спектра EXAFS за К краем Cu катализатора Cu/CeO₂, подвергнутого воздействию 1% CO в аргоне при 80 °С и охлажденного до 39 °С в той же атмосфере, не было обнаружено координации Cu-Cu, соответствующей металлической меди. Такая соседняя оболочка на расстоянии около 2.5 Å наблюдалась в литературе для Cu/CeO₂ только после воздействия CO и водорода при температуре выше 200 °С [153, 154, 158]. Интересно, что при воздействии CO исчезает и тренд Cu-Cu, обнаруженный для окисленного катализатора. Можно предположить, что удаление кислорода из ансамбля Cu-O-Cu увеличивает статический беспорядок, и атомы меди получают дополнительную степень свободы. Однако этот эффект может быть связан и со слишком коротким диапазоном значений k (до 11 Å⁻¹) в измеренных спектрах, что связано с общими трудностями измерения высококачественных EXAFS спектров для низкой концентрации измеряемого элемента в сильно поглощающей матрице, такой как CeO₂. Число кислородных соседей вокруг меди в катализаторе Cu/CeO₂ при воздействии CO при 80 °С уменьшилось до 2.5 без существенного изменения длины связи Cu-O (1.94 Å). Это свидетельствует о линейной координации Cu⁺, аналогичной координации в Cu₂O, за исключением того, что в Cu₂O длина связей Cu-O значительно меньше (1.85 Å). XANES спектр за К краем Cu катализатора, полученный в 1%

СО в аргоне при 80 °С (рисунок 3.36 (а)), похож на спектр Cu_2O , но имеет меньшее плечо при 8981 эВ, соответствующее переходу $1s - 4p_z$. Интенсивность этого плеча возрастает для линейно координированных Cu^+ центров за счет большого вклада p_z орбитали меди, расположенной перпендикулярно связи О-Сu-О. В спектре комплекса Cu^+ с фенантролином ($[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$) [159], где медь координирована четырьмя азотными лигандами в тетраэдрической геометрии, вышеупомянутое плечо полностью исчезает (рисунок 3.36 (а)). Это происходит потому, что орбиталь p_z смешана с орбиталями p_y и p_x и энергетически не отделена от других p -орбиталей. Таким образом, можно сделать вывод о том, что медные центры в катализаторе Cu/CeO_2 , подвергнутом воздействию 1% СО в аргоне при 80 °С, находятся преимущественно в состоянии Cu^+ с неидеальной линейной координацией кислорода. При этом нельзя исключить присутствие незначительных количеств Cu^{2+} и Cu^0 .

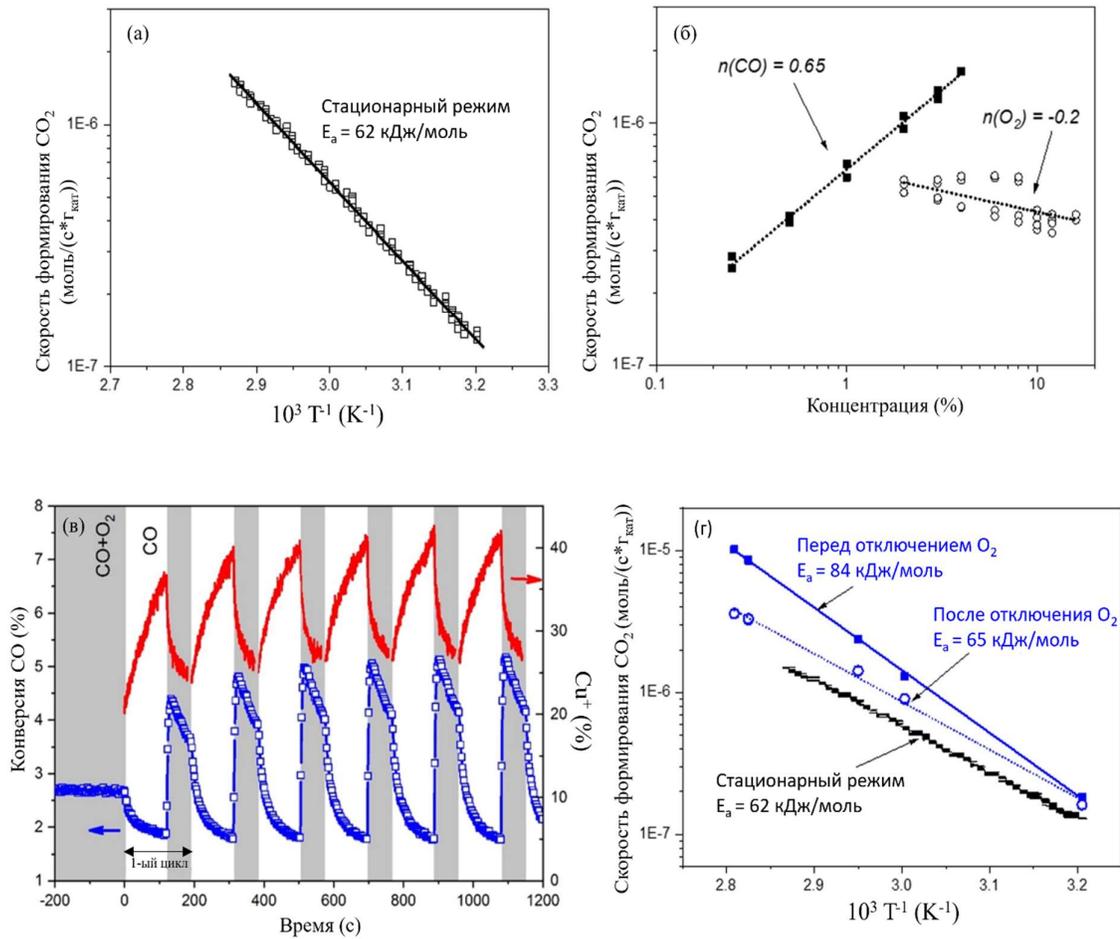


Рисунок 3.37 – (а) Стационарная скорость окисления СО на катализаторе Cu/CeO_2 в зависимости от температуры в 1% СО + 4% O_2 в аргоне
 (б) Скорость окисления СО на катализаторе Cu/CeO_2 в зависимости от концентрации СО и O_2 (в) Динамика конверсии СО и концентрации Cu^+ в ходе повторного эксперимента при 60 °С с циклическим переключением между 1% СО в аргоне (120 с) и 1% СО + 4% O_2 в аргоне (60 с) после длительной выдержки в 1% СО и 4% O_2 в аргоне. Серые поля соответствуют 1% СО и 4% кислорода; белые поля соответствуют 1% СО
 (г) Сравнение скоростей образования CO_2 после длительной выдержки в 1% СО и 4% O_2 в аргоне и в течение десятого цикла переключения

На рисунке 3.37 (а,б) приведены результаты кинетической характеристики Cu/CeO_2 в реакции окисления СО. Энергия активации этой

реакции в 1% CO + 4% O₂ в аргоне, измеренная в интервале температур 39–75 °С, равна 62 кДж/моль. Конверсия CO увеличивается в зависимости от концентрации CO, а порядок реакции по отношению к CO, измеренный при 64 °С в 4% O₂ и 0.25-4% CO, близок к 0.65. Изменение концентрации кислорода слабо влияет на конверсию CO, а порядок реакции по отношению к кислороду, измеренный при 64 °С в 1% CO и 3-16% кислорода, близок к -0.2. Эти результаты свидетельствуют о том, что в процессе окисления CO активные центры лишь частично покрываются CO, что коррелирует с относительно слабой адсорбцией CO на окисленной поверхности, содержащей в основном Cu²⁺. Отрицательный порядок реакции по отношению к кислороду указывает на то, что кислород слабо отравляет центры адсорбции CO. В целом активность и кинетические параметры, полученные при измерениях, сходны с теми, о которых сообщалось в литературе для высокодисперсной меди на церии в аналогичных условиях реакции [153, 160, 161].

Для выявления зарядового состояния меди и её роли в механизме окисления CO были проведены эксперименты в нестационарной газовой атмосфере, в которых с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения измерялась концентрация Cu⁺, а продукты реакции анализировались с помощью масс-спектрометра. Такой подход позволяет соотнести скорость окисления CO до CO₂ и изменение зарядового состояния меди в катализаторе. Катализатор предварительно выдерживался в течение нескольких десятков минут в 1% CO и 4% O₂ в аргоне, затем на 120 с отключалась подача кислорода, после чего на 60 с подача возобновлялась [162]. Таким образом, длина одного цикла составляла 180 с. Эксперименты были проведены для нескольких температур ниже 90 °С.

На рисунке 3.37 (в) представлена динамика конверсии CO на катализаторе Cu/CeO₂ при 60 °С в течение шести периодических циклов отключения кислорода, которые были проведены после выдержки катализатора в 1% CO и 4% O₂ в течение 2100 с. Показаны также изменения концентрации Cu⁺, измеренные *operando* с помощью рентгеновской

спектроскопии. Первый цикл на рисунке 3.37 (в) отличается от остальных, но в дальнейшем конверсия СО и концентрация Cu^+ изменяются воспроизводимо. Для первого и последнего циклов отключения кислорода мы оценивали два параметра: скорость образования CO_2 в потоке 1% СО и 4% O_2 непосредственно перед отключением подачи кислорода и начальную скорость образования CO_2 в отсутствие кислорода. Для оценки начальной скорости реакции в 1% СО мы проинтегрировали соответствующую скорость образования CO_2 в течение 120 с экспозиции в 1% СО, подогнали полученную кривую экспоненциальной функцией распада и определили первую производную в момент времени сразу после отключения кислорода. На рисунке 3.37 (д) приведено сравнение этих скоростей, оцененных по последнему циклу, со скоростью образования CO_2 в стационарном режиме перед циклированием для этого катализатора. Начальная скорость образования CO_2 в 1% СО в 1.5 раза превышает скорость образования CO_2 в стационарном режиме и имеет такую же энергию активации равную 65 кДж/моль. Это позволяет предположить, что в окислении СО участвует прочно связанный кислородный интермедиат, который окисляет СО при отключении кислорода. Вместе с этим, во время циклов отключения кислорода скорость образования CO_2 в присутствии кислорода систематически выше, чем в стационарных условиях, и имеет более высокую энергию активации - 84 кДж/моль. Это связано со скачком активности, возникающим после предварительного воздействия на катализатор восстановительной атмосферой СО. Этот всплеск был наиболее заметен при 80 °С, но постепенно снижался при 60 °С и практически исчез при 39 °С. Более того, во время циклов отключения кислорода при 80 °С наблюдалось повышение температуры слоя катализатора до 86 °С при включении кислорода, что может частично объяснить происхождение всплеска активности. Ниже 60 °С температура катализатора оставалась постоянной, но его активность после воздействия СО возрастала, а затем медленно снижалась. Указания на увеличение скорости образования CO_2 после воздействия СО на

катализаторе Cu/CeO₂ можно найти в литературе [163, 164], где этот эффект объясняется высвобождением карбонатов и окислением карбониллов, накопившихся на поверхности катализатора в процессе предварительной обработки в СО.

Известно, что СО слабо связывается с центрами Cu²⁺, в то же время СО сильнее адсорбируется на центрах Cu⁺. Таким образом, более высокая концентрация восстановленной меди может усилить адсорбцию СО и ускорить каталитический процесс с участием прочно связанного кислородного интермедиата. Однако в экспериментах по циклическому отключению подачи кислорода мы наблюдали, что скорость окисления СО в присутствии кислорода возрастает сильнее, чем в его отсутствие. Таким образом, дополнительный механизм окисления СО, временно возникающий после выдержки катализатора в СО, может включать кислородные интермедиаты, которые присутствуют на поверхности в равновесии с кислородом в газовой фазе и исчезают при прекращении подачи кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования была изучена взаимосвязь между локальной атомной структурой материалов и их свойствами. Так, для систем палладий-золото были созданы потенциалы типа ReaxFF. Средняя ошибка предсказания энергии полученных потенциалов составила менее 0.005 эВ/атом. С полученными потенциалами в расчётах молекулярной динамики и Монте-Карло было исследовано упорядочение в сплавах и наночастицах с различной концентрацией палладия и золота. Анализ температурной зависимости количества успешных перестановок Монте-Карло подтверждает наличие фазовых переходов порядок-беспорядок в сплавах AuPd₂₅, AuPd₅₀ и AuPd₇₅. AuPd₂₅ претерпевает фазовый переход от кубической к тетрагональной структуре D₀₂₂, AuPd₅₀ – к тетрагональной CN, а AuPd₇₅ – к кубической L₁₂. Для наночастиц было показано, что при температуре выше температуры заморозки перестановок атомы золота стремятся выбраться на поверхность наночастицы.

Во второй части работы были исследованы каталитические свойства наночастиц. Методы машинного обучения были применены для задачи предсказания энергии адсорбции молекул CO на поверхности наночастиц Pd. Среди различных методов машинного обучения наилучшее качество прогнозирования обеспечили SVM и ансамблевые методы (Extra trees, Gradient boosting). Было исследовано влияние дескрипторов структуры на качество предсказания энергии адсорбции. RDF показал свою эффективность в качестве структурного дескриптора, в то время как средние расстояния Pd-C, CN, GCN и ADF показали худшие результаты. Пространство структурных параметров исследовалось методом адаптивной выборки, что обеспечило хорошее качество аппроксимации для областей с сильной вариацией целевой функции. Для SVM метода с RDF в качестве дескриптора получилось наилучшее качество предсказания энергии с ошибкой менее 0.08 эВ. Дальнейшее развитие этой методики позволит быстро и точно предсказывать энергии связи, а также частоты и интенсивности атомных колебаний, что очень важно

для количественного анализа ИК-спектров и кинетических каталитических исследований.

В работе исследована локальная атомная структура на моно- и биметаллических наночастицах Pt и PtSn с молекулами CO. Результаты показали, что присутствие Sn в окружении Pt может снизить частоты колебания молекул CO на кластере Pt. Олово также ослабляет связь CO с наночастицами, что облегчает взаимодействие с другими адсорбированными группами. Было обнаружено, что энергетически выгодная конфигурация биметаллических наночастиц состоит из атомов платины в ядре и атомов олова на поверхности, что согласуется с экспериментальными наблюдениями сегрегации Sn на поверхности наночастиц.

Третья часть диссертационного исследования посвящена исследованию влияния локальной атомной структуры на механические свойства наночастиц и плёнок. В исследовании была разработана численная процедура с использованием моделирования молекулярной динамики для исследования наноиндентирования металлических плёнок с различной степенью кристалличности. Результаты показали, что резкие изменения кривых нагружения связаны с образованием трещин, и были рассчитаны глубина неупругой деформации и модуль Юнга. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными и предполагают потенциальное применение в разработке материалов нанопокровов с особыми механическими и трибологическими свойствами.

Ускорение изучения систем с большим числом атомов и анализ больших объёмов расчётных данных для прогнозирования ранее не исследованных материалов достигается за счёт использования методов машинного обучения. Поэтому в третьей главе было также исследовано практическое применение методов машинного обучения для прогнозирования стабильности покрытий нитрида титана. С помощью анализа литературы была собрана база экспериментов по магнетронному напылению плёнок нитрида титана, состоящая из 281 эксперимента. В литературных данных часто опускаются

важные детали эксперимента, поэтому для заполнения пробелов были применены специальные алгоритмы импьютинга. В результате анализа базы алгоритмами машинного обучения были выявлены наиболее важные параметры магнетронной установки, влияющие на стабильность и локальную атомную структуру плёнок. Полученные обученные алгоритмы можно использовать для проектирования материалов с особыми свойствами.

Имманентной частью разработки всякой методики, опирающейся на теоретические изыскания, является валидация полученных данных. Уникальные возможности, которые предоставляет XAS для диагностики катализаторов, делают её не только перспективным инструментом для решения прикладных задач, то есть диагностики индустриально релевантных катализаторов и оптимизации параметров реакции, но и ценным инструментом валидации результатов суперкомпьютерного моделирования, проливая свет одновременно на локальную атомную структуру и механизмы реакции. В связи с этим, в заключительной части работы с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения с временным разрешением была изучена локальная атомная структура каталитических центров частиц меди на подложке оксида церия. Результаты показали, что изменение зарядового состояния меди происходит одновременно с изменением конверсии CO в CO₂. Эксперименты в нестационарной атмосфере показали, что при отключении подачи кислорода, окисление CO продолжается благодаря промежуточным формам кислорода, адсорбированным на поверхности катализатора. В целом, результаты подчеркивают потенциал рентгеновской спектроскопии с временным разрешением для понимания каталитических процессов в сложных системах.

Основные публикации автора по теме исследования

A1. Development of a ReaxFF potential for Au–Pd / Y. V. Rusalev, A. V. Motseyko, A. A. Guda [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2023. – Т. 35. – № 6. – С. 065901.

A2. Adsorption Sites on Pd Nanoparticles Unraveled by Machine-Learning Potential with Adaptive Sampling / A. Tereshchenko, D. Pashkov, A. Guda [et al.] // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – № 2. – P. 357.

A3. Elucidating the Oxygen Activation Mechanism on Ceria-Supported Copper-Oxo Species Using Time-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy / O. V. Safonova, A. Guda, Y. Rusalev [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10. – № 8. – P. 4692-4701.

A4. Molecular-Dynamics Modeling of the Surface Mechanical Properties Using the ReaxFF Potential / Yu. V. Rusalev, A. A. Guda, D. M. Pashkov [et al.] // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2021. – Vol. 15. – № S1. – P. S92-S97.

A5. Relationships between synthesis conditions and TiN coating properties discovered from the data driven approach / M. S. Lifar, S. A. Guda, O. V. Kudryakov [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2023. – Vol. 768. – P. 139725.

A6. Theoretical Simulation of the Binding Energies and Stretching Frequencies of CO Molecules on PtSn Bimetallic Nanoparticles / Yu. V. Rusalev, A. A. Tereshchenko, A. A. Guda, A. V. Soldatov // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2020. – Vol. 14. – № 3. – P. 440-446.

A7. Моделирование механических свойств поверхности методом молекулярной динамики с потенциалом ReaxFF / Ю.В. Русалев, А.А. Гуда // Сборник тезисов 18-й Российский симпозиум «Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования». – Абхазия, Новый Афон, 2022. – С. 17.

A8. Разработка потенциала ReaxFF для исследования биметаллических катализаторов золото-палладий с помощью молекулярной динамики / Ю.В.

Русалев, А.А. Гуда, Н.В. Тер-Оганесян // Сборник аннотаций XVII Курчатовской молодёжной научной школы. – Москва, 2023. – С. 99.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jain A., Ong S. P., Hautier G., Chen W., Richards W. D., Dacek S., Cholia S., Gunter D., Skinner D., Ceder G., Persson K. A. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation // *APL Materials*. – 2013. – Т. 1, № 1.
2. Mazhnik E., Oganov A. R. Application of machine learning methods for predicting new superhard materials // *Journal of Applied Physics*. – 2020. – Т. 128, № 7. – С. 075102.
3. Chenoweth K., van Duin A. C., Goddard W. A., 3rd. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation // *J Phys Chem A*. – 2008. – Т. 112, № 5. – С. 1040-53.
4. Shin Y. K., Gai L., Raman S., van Duin A. C. T. Development of a ReaxFF Reactive Force Field for the Pt-Ni Alloy Catalyst // *J Phys Chem A*. – 2016. – Т. 120, № 41. – С. 8044-8055.
5. del Rio B. G., Phan B., Ramprasad R. A deep learning framework to emulate density functional theory // *npj Computational Materials*. – 2023. – Т. 9, № 1.
6. Lin S. C., Chang C. C., Chiu S. Y., Pai H. T., Liao T. Y., Hsu C. S., Chiang W. H., Tsai M. K., Chen H. M. Operando time-resolved X-ray absorption spectroscopy reveals the chemical nature enabling highly selective CO(2) reduction // *Nat Commun*. – 2020. – Т. 11, № 1. – С. 3525.
7. Norskov J. K., Bligaard T., Rossmeisl J., Christensen C. H. Towards the computational design of solid catalysts // *Nat Chem*. – 2009. – Т. 1, № 1. – С. 37-46.
8. Studt F. Grand Challenges in Computational Catalysis // *Frontiers in Catalysis*. – 2021. – Т. 1.
9. Sheng K., Luan D., Jiang H., Zeng F., Wei B., Pang F., Ge J. Ni(x)Co(y) Nanocatalyst Supported by ZrO(2) Hollow Sphere for Dry Reforming of Methane: Synergetic Catalysis by Ni and Co in Alloy // *ACS Appl Mater Interfaces*. – 2019. – Т. 11, № 27. – С. 24078-24087.
10. Kojima T., Kameoka S., Fujii S., Ueda S., Tsai A. P. Catalysis-tunable Heusler alloys in selective hydrogenation of alkynes: A new potential for old materials // *Sci Adv*. – 2018. – Т. 4, № 10. – С. eaat6063.
11. Sun Y., Huang B., Li Y., Xing Y., Luo M., Li N., Xia Z., Qin Y., Su D., Wang L., Guo S. Trifunctional Fishbone-like PtCo/Ir Enables High-Performance Zinc–Air Batteries to Drive the Water-Splitting Catalysis // *Chemistry of Materials*. – 2019. – Т. 31, № 19. – С. 8136-8144.
12. Shi Q., Zhu C., Zhong H., Su D., Li N., Engelhard M. H., Xia H., Zhang Q., Feng S., Beckman S. P., Du D., Lin Y. Nanovoid Incorporated IrxCu Metallic Aerogels for Oxygen Evolution Reaction Catalysis // *ACS Energy Letters*. – 2018. – Т. 3, № 9. – С. 2038-2044.
13. Tokonami S., Morita N., Takasaki K., Toshima N. Novel Synthesis, Structure, and Oxidation Catalysis of Ag/Au Bimetallic Nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Т. 114, № 23. – С. 10336-10341.

14. Tsao Y. C., Rej S., Chiu C. Y., Huang M. H. Aqueous phase synthesis of Au-Ag core-shell nanocrystals with tunable shapes and their optical and catalytic properties // *J Am Chem Soc.* – 2014. – T. 136, № 1. – C. 396-404.
15. Zhang Y., Liu X., Liu T., Ma X., Feng Y., Xu B., Cai W., Li Y., Su D., Shao Q., Huang X. Rhombohedral Pd-Sb Nanoplates with Pd-Terminated Surface: An Efficient Bifunctional Fuel-Cell Catalyst // *Adv Mater.* – 2022. – T. 34, № 31. – C. e2202333.
16. Khder A. S., Altass H. M., Jassas R. S., Al-Rooqi M. M., Khder M. A., Morad M., Gebreil A., Moussa Z., Ahmed S. A. Room-Temperature CO Oxidation over Au-Pd Monometallic and Bimetallic Nanoparticle-Supported MgO // *ACS Applied Nano Materials.* – 2023. – T. 6, № 6. – C. 4243-4252.
17. Park J. Y., Zhang Y., Joo S. H., Jung Y., Somorjai G. A. Size effect of RhPt bimetallic nanoparticles in catalytic activity of CO oxidation: Role of surface segregation // *Catalysis Today.* – 2012. – T. 181, № 1. – C. 133-137.
18. Villars P., Cenzual K., Daams J., Hulliger F., Massalski T., Okamoto H., Osaki K., Prince A., Iwata S. Crystal Impact, Pauling File // *Inorganic Materials Database and Design System, Binaries Edition.* – 2003.
19. Edison: The Man and His Works. / Bryan G. S.: London; New York: AA Knopf, 1926.
20. Ciamician G. The photochemistry of the future // *Science.* – 1912. – T. 36, № 926. – C. 385-394.
21. Ferguson G. A., Mehmood F., Rankin R. B., Greeley J. P., Vajda S., Curtiss L. A. Exploring Computational Design of Size-Specific Subnanometer Clusters Catalysts // *Topics in Catalysis.* – 2012. – T. 55, № 5-6. – C. 353-365.
22. Honkala K., Hellman A., Remediakis I. N., Logadottir A., Carlsson A., Dahl S., Christensen C. H., Nørskov J. K. Ammonia synthesis from first-principles calculations // *Science.* – 2005. – T. 307, № 5709. – C. 555-8.
23. Kandoi S., Greeley J., Sanchez-Castillo M. A., Evans S. T., Gokhale A. A., Dumesic J. A., Mavrikakis M. Prediction of Experimental Methanol Decomposition Rates on Platinum from First Principles // *Topics in Catalysis.* – 2006. – T. 37, № 1. – C. 17-28.
24. Greeley J., Nørskov J. K. Electrochemical dissolution of surface alloys in acids: Thermodynamic trends from first-principles calculations // *Electrochimica Acta.* – 2007. – T. 52, № 19. – C. 5829-5836.
25. Sehested J., Larsen K. E., Kustov A. L., Frey A. M., Johannessen T., Bligaard T., Andersson M. P., Nørskov J. K., Christensen C. H. Discovery of technical methanation catalysts based on computational screening // *Topics in Catalysis.* – 2007. – T. 45, № 1-4. – C. 9-13.
26. Yu S., Zeng Q., Oganov A. R., Frapper G., Zhang L. Phase stability, chemical bonding and mechanical properties of titanium nitrides: a first-principles study // *Phys Chem Chem Phys.* – 2015. – T. 17, № 17. – C. 11763-9.
27. Harutyunyan A. R., Awasthi N., Jiang A., Setyawan W., Mora E., Tokune T., Bolton K., Curtarolo S. Reduced carbon solubility in Fe nanoclusters and

- implications for the growth of single-walled carbon nanotubes // *Phys Rev Lett.* – 2008. – T. 100, № 19. – C. 195502.
28. Paquet E., Viktor H. L. Molecular dynamics, monte carlo simulations, and langevin dynamics: a computational review // *Biomed Res Int.* – 2015. – T. 2015. – C. 183918.
29. Namakian R., Novak B. R., Zhang X., Meng W. J., Moldovan D. A combined molecular dynamics/Monte Carlo simulation of Cu thin film growth on TiN substrates: Illustration of growth mechanisms and comparison with experiments // *Applied Surface Science.* – 2021. – T. 570.
30. Chenoweth K., van Duin A. C., Goddard W. A., 3rd. The ReaxFF Monte Carlo reactive dynamics method for predicting atomistic structures of disordered ceramics: application to the Mo(3)VO(x) catalyst // *Angew Chem Int Ed Engl.* – 2009. – T. 48, № 41. – C. 7630-4.
31. Neyts E. C., Shibuta Y., van Duin A. C., Bogaerts A. Catalyzed growth of carbon nanotube with definable chirality by hybrid molecular dynamics-force biased Monte Carlo simulations // *ACS Nano.* – 2010. – T. 4, № 11. – C. 6665-72.
32. Achtyl J. L., Unocic R. R., Xu L., Cai Y., Raju M., Zhang W., Sacci R. L., Vlasiouk I. V., Fulvio P. F., Ganesh P., Wesolowski D. J., Dai S., van Duin A. C., Neurock M., Geiger F. M. Aqueous proton transfer across single-layer graphene // *Nat Commun.* – 2015. – T. 6. – C. 6539.
33. Vakis A. I., Yastrebov V. A., Scheibert J., Nicola L., Dini D., Minfray C., Almqvist A., Paggi M., Lee S., Limbert G., Molinari J. F., Anciaux G., Aghababaei R., Echeverri Restrepo S., Papangelo A., Cammarata A., Nicolini P., Putignano C., Carbone G., Stupkiewicz S., Lengiewicz J., Costagliola G., Bosia F., Guarino R., Pugno N. M., Müser M. H., Ciavarella M. Modeling and simulation in tribology across scales: An overview // *Tribology International.* – 2018. – T. 125. – C. 169-199.
34. Avila K. E., Küchemann S., Alabd Alhafez I., Urbassek H. M. Nanoscratching of metallic glasses – An atomistic study // *Tribology International.* – 2019. – T. 139. – C. 1-11.
35. Krief M., Ashkenazy Y. Calculation of elastic constants of embedded-atom-model potentials in the NVT ensemble // *Phys Rev E.* – 2021. – T. 103, № 6-1. – C. 063307.
36. Radue M. S., Jensen B. D., Gowtham S., Klimek-McDonald D. R., King J. A., Odegard G. M. Comparing the Mechanical Response of Di-, Tri-, and Tetra-functional Resin Epoxies with Reactive Molecular Dynamics // *J Polym Sci B Polym Phys.* – 2018. – T. 56, № 3. – C. 255-264.
37. Zhang Y., Jiang S. Molecular Dynamics Simulation of Crack Propagation in Nanoscale Polycrystal Nickel Based on Different Strain Rates // *Metals.* – 2017. – T. 7, № 10.
38. Onofrio N., Guzman D., Strachan A. Atomic origin of ultrafast resistance switching in nanoscale electrometallization cells // *Nat Mater.* – 2015. – T. 14, № 4. – C. 440-6.

39. Tavazza F., Senftle T. P., Zou C., Becker C. A., van Duin A. C. T. Molecular Dynamics Investigation of the Effects of Tip–Substrate Interactions during Nanoindentation // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – T. 119, № 24. – C. 13580-13589.
40. Bagri A., Mattevi C., Acik M., Chabal Y. J., Chhowalla M., Shenoy V. B. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide // *Nat Chem*. – 2010. – T. 2, № 7. – C. 581-7.
41. Srinivasan S. G., van Duin A. C., Ganesh P. Development of a ReaxFF potential for carbon condensed phases and its application to the thermal fragmentation of a large fullerene // *J Phys Chem A*. – 2015. – T. 119, № 4. – C. 571-80.
42. Senftle T. P., Meyer R. J., Janik M. J., van Duin A. C. Development of a ReaxFF potential for PdO and application to palladium oxide formation // *J Chem Phys*. – 2013. – T. 139, № 4. – C. 044109.
43. Ludwig J., Vlachos D. G., van Duin A. C., Goddard W. A., 3rd. Dynamics of the dissociation of hydrogen on stepped platinum surfaces using the ReaxFF reactive force field // *J Phys Chem B*. – 2006. – T. 110, № 9. – C. 4274-82.
44. Senftle T. P., Janik M. J., van Duin A. C. T. A ReaxFF Investigation of Hydride Formation in Palladium Nanoclusters via Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – T. 118, № 9. – C. 4967-4981.
45. Zou C., van Duin A. C. T., Sorescu D. C. Theoretical Investigation of Hydrogen Adsorption and Dissociation on Iron and Iron Carbide Surfaces Using the ReaxFF Reactive Force Field Method // *Topics in Catalysis*. – 2012. – T. 55, № 5-6. – C. 391-401.
46. Raju M., van Duin A. C., Fichthorn K. A. Mechanisms of oriented attachment of TiO₂ nanocrystals in vacuum and humid environments: reactive molecular dynamics // *Nano Lett*. – 2014. – T. 14, № 4. – C. 1836-42.
47. Rahaman O., van Duin A. C., Goddard W. A., 3rd, Doren D. J. Development of a ReaxFF reactive force field for glycine and application to solvent effect and tautomerization // *J Phys Chem B*. – 2011. – T. 115, № 2. – C. 249-61.
48. Hatzell M. C., Raju M., Watson V. J., Stack A. G., van Duin A. C., Logan B. E. Effect of strong acid functional groups on electrode rise potential in capacitive mixing by double layer expansion // *Environ Sci Technol*. – 2014. – T. 48, № 23. – C. 14041-8.
49. Addou R., Senftle T. P., O'Connor N., Janik M. J., van Duin A. C., Batzill M. Influence of hydroxyls on Pd atom mobility and clustering on rutile TiO₂(011)-2 x 1 // *ACS Nano*. – 2014. – T. 8, № 6. – C. 6321-33.
50. Fantauzzi D., Bandlow J., Sabo L., Mueller J. E., van Duin A. C., Jacob T. Development of a ReaxFF potential for Pt-O systems describing the energetics and dynamics of Pt-oxide formation // *Phys Chem Chem Phys*. – 2014. – T. 16, № 42. – C. 23118-33.
51. Spanjers C. S., Senftle T. P., van Duin A. C., Janik M. J., Frenkel A. I., Rioux R. M. Illuminating surface atoms in nanoclusters by differential X-ray absorption spectroscopy // *Phys Chem Chem Phys*. – 2014. – T. 16, № 48. – C. 26528-38.

52. Pratt D. R., Morrissey L. S., Nakhla S. Molecular dynamics simulations of nanoindentation – the importance of force field choice on the predicted elastic modulus of FCC aluminum // *Molecular Simulation*. – 2020. – T. 46, № 12. – С. 923-931.
53. Yang L., Tan C. H., Hsieh M. J., Wang J., Duan Y., Cieplak P., Caldwell J., Kollman P. A., Luo R. New-generation amber united-atom force field // *J Phys Chem B*. – 2006. – T. 110, № 26. – С. 13166-76.
54. Lii J. H., Allinger N. L. Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 2. Vibrational frequencies and thermodynamics // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – T. 111, № 23. – С. 8566-8575.
55. Bhadra P., Siu S. W. I. Refined Empirical Force Field to Model Protein-Self-Assembled Monolayer Interactions Based on AMBER14 and GAFF // *Langmuir*. – 2019. – T. 35, № 29. – С. 9622-9633.
56. Gröger R., Vitek V., Dlouhý A. Effective pair potential for random fcc CoCrFeMnNi alloys // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2020. – T. 28, № 7.
57. Etesami S. A., Asadi E. Molecular dynamics for near melting temperatures simulations of metals using modified embedded-atom method // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2018. – T. 112. – С. 61-72.
58. Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems // *Phys Rev B Condens Matter*. – 1989. – T. 39, № 8. – С. 5566-5568.
59. Brenner D. W., Shenderova O. A., Harrison J. A., Stuart S. J., Ni B., Sinnott S. B. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – T. 14, № 4. – С. 783-802.
60. Senftle T. P., Hong S., Islam M. M., Kylasa S. B., Zheng Y., Shin Y. K., Junkermeier C., Engel-Herbert R., Janik M. J., Aktulga H. M., Verstraelen T., Grama A., van Duin A. C. T. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions // *npj Computational Materials*. – 2016. – T. 2, № 1.
61. *Machine Learning: An Algorithmic Perspective, Second Edition* / Marsland S. – 2nd изд. – New York: Chapman and Hall/CRC, 2014. – 457 с.
62. Silver D., Huang A., Maddison C. J., Guez A., Sifre L., van den Driessche G., Schrittwieser J., Antonoglou I., Panneershelvam V., Lanctot M., Dieleman S., Grewe D., Nham J., Kalchbrenner N., Sutskever I., Lillicrap T., Leach M., Kavukcuoglu K., Graepel T., Hassabis D. Mastering the game of Go with deep neural networks and tree search // *Nature*. – 2016. – T. 529, № 7587. – С. 484-9.
63. Bojarski M., Testa D. D., Dworakowski D., Firner B., Flepp B., Goyal P., Jackel L. D., Monfort M., Muller U., Zhang J., Zhang X., Zhao J., Zieba K. End to End Learning for Self-Driving Cars // *arXiv [cs.CV]*. – 2016.
64. He K., Zhang X., Ren S., Sun J. Delving Deep into Rectifiers: Surpassing Human-Level Performance on ImageNet Classification // *arXiv [cs.CV]*. – 2015.
65. Liu S.-s., Tian Y.-t. Facial Expression Recognition Method Based on Gabor Wavelet Features and Fractional Power Polynomial Kernel PCA // *Advances in*

- Neural Networks - ISNN 2010 / Под ред. Zhang L. и др. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. – С. 144-151.
66. Pazzani M., Billsus D. Learning and Revising User Profiles: The Identification of Interesting Web Sites // *Machine Learning*. – 1997. – Т. 27, № 3. – С. 313-331.
67. Chan P. K., Stolfo S. J. Toward scalable learning with non-uniform class and cost distributions: a case study in credit card fraud detection // *Book Toward scalable learning with non-uniform class and cost distributions: a case study in credit card fraud detection* / Editor. – New York, NY: AAAI Press, 1998. – С. 164–168.
68. Guzella T. S., Caminhas W. M. A review of machine learning approaches to Spam filtering // *Expert Systems with Applications*. – 2009. – Т. 36, № 7. – С. 10206-10222.
69. Huang C.-L., Chen M.-C., Wang C.-J. Credit scoring with a data mining approach based on support vector machines // *Expert Systems with Applications*. – 2007. – Т. 33, № 4. – С. 847-856.
70. *Bioinformatics: The Machine Learning Approach*. / Brunak P. B. S.: The MIT Press, 2001.
71. *Cheminformatics Developments: History, Reviews and Current Research*. / Noordik J. H.: IOS Press, 2004.
72. Rajan K. Materials informatics // *Materials Today*. – 2005. – Т. 8, № 10. – С. 38-45.
73. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. / Martin R. M.: Cambridge University Press, 2004.
74. Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Physical Review*. – 1965. – Т. 140, № 4A. – С. A1133-A1138.
75. *Modern Methods of Crystal Structure Prediction*. / Oganov A. R., 2010.
76. Curtarolo S., Hart G. L., Nardelli M. B., Mingo N., Sanvito S., Levy O. The high-throughput highway to computational materials design // *Nat Mater*. – 2013. – Т. 12, № 3. – С. 191-201.
77. Green M. L., Choi C. L., Hattrick-Simpers J. R., Joshi A. M., Takeuchi I., Barron S. C., Campo E., Chiang T., Empedocles S., Gregoire J. M., Kusne A. G., Martin J., Mehta A., Persson K., Trautt Z., Van Duren J., Zakutayev A. Fulfilling the promise of the materials genome initiative with high-throughput experimental methodologies // *Applied Physics Reviews*. – 2017. – Т. 4, № 1.
78. Suram S. K., Haber J. A., Jin J., Gregoire J. M. Generating information-rich high-throughput experimental materials genomes using functional clustering via multitree genetic programming and information theory // *ACS Comb Sci*. – 2015. – Т. 17, № 4. – С. 224-33.
79. Soldatov M. A., Butova V. V., Pashkov D., Butakova M. A., Medvedev P. V., Chernov A. V., Soldatov A. V. Self-Driving Laboratories for Development of New Functional Materials and Optimizing Known Reactions // *Nanomaterials (Basel)*. – 2021. – Т. 11, № 3.
80. Correa-Baena J.-P., Hippalgaonkar K., van Duren J., Jaffer S., Chandrasekhar V. R., Stevanovic V., Wadia C., Guha S., Buonassisi T. Accelerating Materials

Development via Automation, Machine Learning, and High-Performance Computing // *Joule*. – 2018. – T. 2, № 8. – C. 1410-1420.

81. MacLeod B. P., Parlane F. G. L., Morrissey T. D., Hase F., Roch L. M., Dettelbach K. E., Moreira R., Yunker L. P. E., Rooney M. B., Deeth J. R., Lai V., Ng G. J., Situ H., Zhang R. H., Elliott M. S., Haley T. H., Dvorak D. J., Aspuru-Guzik A., Hein J. E., Berlinguette C. P. Self-driving laboratory for accelerated discovery of thin-film materials // *Sci Adv*. – 2020. – T. 6, № 20. – C. eaaz8867.

82. Szymanski N. J., Zeng Y., Huo H., Bartel C. J., Kim H., Ceder G. Toward autonomous design and synthesis of novel inorganic materials // *Materials Horizons*. – 2021. – T. 8, № 8. – C. 2169-2198.

83. Nelson J., Sanvito S. Predicting the Curie temperature of ferromagnets using machine learning // *Physical Review Materials*. – 2019. – T. 3, № 10.

84. Court C. J., Cole J. M. Magnetic and superconducting phase diagrams and transition temperatures predicted using text mining and machine learning // *npj Computational Materials*. – 2020. – T. 6, № 1.

85. Ohkubo I., Hou Z., Lee J. N., Aizawa T., Lippmaa M., Chikyow T., Tsuda K., Mori T. Realization of closed-loop optimization of epitaxial titanium nitride thin-film growth via machine learning // *Materials Today Physics*. – 2021. – T. 16.

86. Hasan M. S., Kordijazi A., Rohatgi P. K., Nosonovsky M. Triboinformatic modeling of dry friction and wear of aluminum base alloys using machine learning algorithms // *Tribology International*. – 2021. – T. 161.

87. Khakurel H., Taufique M. F. N., Roy A., Balasubramanian G., Ouyang G., Cui J., Johnson D. D., Devanathan R. Machine learning assisted prediction of the Young's modulus of compositionally complex alloys // *Sci Rep*. – 2021. – T. 11, № 1. – C. 17149.

88. Hattori T., Kito S. Artificial Intelligence Approach to Catalyst Design // *Catal. Today*. – 1991. – T. 10. – C. 213.

89. Hattori T., Kito S. Neural Network as a Tool for Catalyst Development // *Catal. Today*. – 1995. – T. 23. – C. 347.

90. Oliynyk A. O., Mar A. Discovery of Intermetallic Compounds from Traditional to Machine-Learning Approaches // *Acc. Chem. Res*. – 2018. – T. 51. – C. 59.

91. Hautier G., Fischer C. C., Jain A., Mueller T., Ceder G. Finding Natures Missing Ternary Oxide Compounds Using Machine Learning and Density Functional Theory // *Chem. Mater*. – 2010. – T. 22. – C. 3762.

92. Kim E., Huang K., Saunders A., McCallum A., Ceder G., Olivetti E. Materials Synthesis Insights from Scientific Literature via Text Extraction and Machine Learning // *Chem. Mater*. – 2017. – T. 29. – C. 9436.

93. Moliner M., Román-Leshkov Y., Corma A. Machine Learning Applied to Zeolite Synthesis: The Missing Link for Realizing High-Throughput Discovery // *Acc. Chem. Res*. – 2019. – T. 52. – C. 2971.

94. Muraoka K., Sada Y., Miyazaki D., Chaikittisilp W., Okubo T. Linking Synthesis and Structure Descriptors from a Large Collection of Synthetic Records of Zeolite Materials // *Nat. Commun*. – 2019. – T. 10. – C. 4459.

95. Yang S., Lach-hab M., Vaisman I. I., Blaisten-Barojas E. Identifying Zeolite Frameworks with a Machine Learning Approach // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – T. 113. – C. 21721.
96. Carr D. A., Lach-hab M., Yang S., Vaisman I. I., Blaisten-Barojas E. Machine Learning Approach for Structure-Based Zeolite Classification // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2009. – T. 117. – C. 339.
97. Lach-hab M., Yang S., Vaisman I. I., Blaisten-Barojas E. Novel Approach for Clustering Zeolite Crystal Structures // *Mol. Inf.* – 2010. – T. 29. – C. 297.
98. Blay V., Yokoi T., González-Díaz H. Perturbation Theory–Machine Learning Study of Zeolite Materials Desilication // *J. Chem. Inf. Model.* – 2018. – T. 58. – C. 2414.
99. Hanawalt J. D. The Dependence of X-ray Absorption Spectra upon Chemical and Physical State // *Physical Review.* – 1931. – T. 37, № 6. – C. 715-726.
100. Lytle F. W., Wei P. S. P., Gregor R. B., Via G. H., Sinfelt J. H. Effect of chemical environment on magnitude of x-ray absorption resonance at L III edges. Studies on metallic elements, compounds, and catalysts // *The Journal of Chemical Physics.* – 1979. – T. 70, № 11. – C. 4849-4855.
101. Huwe H., Froba M. A new in situ cell for XAFS investigations // *J Synchrotron Radiat.* – 2004. – T. 11, № Pt 4. – C. 363-5.
102. Kawai T., Chun W. J., Asakura K., Koike Y., Nomura M., Bando K. K., Ted Oyama S., Sumiya H. Design of a high-temperature and high-pressure liquid flow cell for x-ray absorption fine structure measurements under catalytic reaction conditions // *Rev Sci Instrum.* – 2008. – T. 79, № 1. – C. 014101.
103. Paredis K., Ono L. K., Behafarid F., Zhang Z., Yang J. C., Frenkel A. I., Cuenya B. R. Evolution of the structure and chemical state of Pd nanoparticles during the in situ catalytic reduction of NO with H₂ // *J Am Chem Soc.* – 2011. – T. 133, № 34. – C. 13455-64.
104. Vantelon D., Lagarde P., Flank A. M., Berrier E., Secordel X., Cristol S., Fontaine C. L., Villain F., Briois V. Applications in materials science of combining Raman and X-rays at the macro- and micrometric scale // *Phase Transitions.* – 2009. – T. 82, № 4. – C. 322-335.
105. Bazin D., Rehr J. J. Comment on “Operando DRIFTS and XANES Study of Deactivating Effect of CO₂ on a Ce_{0.8}Cu_{0.2}O₂ CO-PROX Catalyst” // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2011. – T. 115, № 46. – C. 23233-23236.
106. van Bokhoven J. A., van der Eerden A. M., Prins R. Local structure of the zeolitic catalytically active site during reaction // *J Am Chem Soc.* – 2004. – T. 126, № 14. – C. 4506-7.
107. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *Journal of Computational Physics.* – 1995. – T. 117, № 1. – C. 1-19.
108. Aktulga H. M., Fogarty J. C., Pandit S. A., Grama A. Y. Parallel reactive molecular dynamics: Numerical methods and algorithmic techniques // *Parallel Computing.* – 2012. – T. 38, № 4. – C. 245-259.

109. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2009. – Т. 18, № 1. – С. 015012.
110. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *Journal of Applied Crystallography*. – 2011. – Т. 44, № 6. – С. 1272-1276.
111. Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F., DiNola A., Haak J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – Т. 81, № 8. – С. 3684-3690.
112. LaBrosse M. R., Johnson J. K., van Duin A. C. T. Development of a Transferable Reactive Force Field for Cobalt // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – Т. 114, № 18. – С. 5855-5861.
113. Hansen N. The CMA evolution strategy: a comparing review // *Towards a new evolutionary computation: Advances in the estimation of distribution algorithms*. – 2006. – С. 75-102.
114. SCM Theoretical chemistry Reaxff2022.1. – URL: www.scm.com (дата обращения: 2.08.2023).
115. Kresse G., Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys Rev B Condens Matter*. – 1996. – Т. 54, № 16. – С. 11169-11186.
116. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Physical Review B*. – 1999. – Т. 59, № 3. – С. 1758-1775.
117. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys Rev Lett*. – 1996. – Т. 77, № 18. – С. 3865-3868.
118. Methfessel M., Paxton A. T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals // *Phys Rev B Condens Matter*. – 1989. – Т. 40, № 6. – С. 3616-3621.
119. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Physical Review B*. – 1976. – Т. 13, № 12. – С. 5188-5192.
120. Cortes C., Vapnik V. Support-vector networks // *Machine Learning*. – 1995. – Т. 20, № 3. – С. 273-297.
121. Drucker H., Burges C. J., Kaufman L., Smola A., Vapnik V. Support vector regression machines // *Advances in neural information processing systems*. – 1996. – Т. 9.
122. Geurts P., Ernst D., Wehenkel L. Extremely randomized trees // *Machine Learning*. – 2006. – Т. 63, № 1. – С. 3-42.
123. Pedregosa F., Varoquaux G., Gramfort A., Michel V., Thirion B., Grisel O., Blondel M., Prettenhofer P., Weiss R., Dubourg V., Vanderplas J., Passos A., Cournapeau D., Brucher M., Perrot M., Duchesnay É. Scikit-learn: Machine Learning in Python // *J. Mach. Learn. Res.* – 2011. – Т. 12, № null. – С. 2825–2830.
124. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *J Synchrotron Radiat*. – 2005. – Т. 12, № Pt 4. – С. 537-41.

125. Shin Y. K., Gao Y., Shin D., van Duin A. C. T. Impact of three-body interactions in a ReaxFF force field for Ni and Cr transition metals and their alloys on the prediction of thermal and mechanical properties // *Comp. Mater. Sci.* – 2021. – T. 197.
126. Hsu D. K., Leisure R. G. Elastic constants of palladium and β -phase palladium hydride between 4 and 300 K // *Phys. Rev. B.* – 1979. – T. 20. – C. 1339-44.
127. Barabash S. V., Blum V., Müller S., Zunger A. Prediction of unusual stable ordered structures of Au-Pd alloys via a first-principles cluster expansion // *Phys. Rev. B.* – 2006. – T. 74.
128. Haas P., Tran F., Blaha P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals // *Phys. Rev. B.* – 2009. – T. 79.
129. Luo S. N., Strachan A., Swift D. C. Nonequilibrium melting and crystallization of a model Lennard-Jones system // *J. Chem. Phys.* – 2004. – T. 120. – C. 11640-9.
130. Janthon P., Luo S. A., Kozlov S. M., Vines F., Limtrakul J., Truhlar D. G., Illas F. Bulk Properties of Transition Metals: A Challenge for the Design of Universal Density Functionals // *J. Chem. Theory Comput.* – 2014. – T. 10, № 9. – C. 3832-9.
131. Sluiter M. H. F., Colinet C., Pasturel A. Ab initio calculation of the phase stability in Au-Pd and Ag-Pt alloys // *Phys. Rev. B.* – 2006. – T. 73.
132. Atanasov I., Hou M. Equilibrium ordering properties of Au-Pd alloys and nanoalloys // *Surf. Sci.* – 2009. – T. 603. – C. 2639-51.
133. Berthier F., Creuze J., Gabard T., Legrand B., Marinica M. C., Mottet C. Order-disorder or phase-separation transition: analysis of the Au-Pd system by the effective site energy model // *Phys. Rev. B.* – 2019. – T. 99.
134. Brown A. The crystal structures of ThPb₃, UPb₃, ThPb and UPb // *Acta Cryst.* – 1961. – T. 14. – C. 856-60.
135. Maeland A., Flanagan T. B. Lattice spacings of gold-palladium alloys // *Can. J. Phys.* – 1964. – T. 42. – C. 2364-6.
136. Okamoto H., Massalski T. B. The Au-Pd (gold-palladium) system // *Bull. Alloy Phase Diag.* – 1985. – T. 6. – C. 229-35.
137. Heinz D. L., Jeanloz R. The equation of state of the gold calibration standard // *J. Appl. Phys.* – 1984. – T. 55. – C. 885-93.
138. Gasper R., Shi H., Ramasubramanian A. Adsorption of CO on Low-Energy, Low-Symmetry Pt Nanoparticles: Energy Decomposition Analysis and Prediction via Machine-Learning Models // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2017. – T. 121, № 10. – C. 5612-5619.
139. Yudanov I. V., Sahnoun R., Neyman K. M., Rösch N., Hoffmann J., Schauer mann S., Johánek V., Unterhalt H., Rupprechter G., Libuda J., Freund H.-J. CO Adsorption on Pd Nanoparticles: Density Functional and Vibrational Spectroscopy Studies // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2002. – T. 107, № 1. – C. 255-264.
140. Groppo E., Bertarione S., Rotunno F., Agostini G., Scarano D., Pellegrini R., Leofanti G., Zecchina A., Lamberti C. Role of the Support in Determining the Vibrational Properties of Carbonyls Formed on Pd Supported on SiO₂-Al₂O₃,

- Al₂O₃, and MgO // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – T. 111, № 19. – C. 7021-7028.
141. Moscu A., Schuurman Y., Veyre L., Thieuleux C., Meunier F. Direct evidence by in situ IR CO monitoring of the formation and the surface segregation of a Pt-Sn alloy // *Chem Commun (Camb)*. – 2014. – T. 50, № 62. – C. 8590-2.
142. Wang X., Li X., Liao S., Li B. DFT study of high performance Pt₃Sn alloy catalyst in oxygen reduction reaction // *Computational Materials Science*. – 2018. – T. 149. – C. 107-114.
143. Arrahli A., Kherbeche A., Bianchi D. Surface reconstruction of Pt-Sn nanoparticles supported on Al₂O₃ in the presence of carbon monoxide // *Research on Chemical Intermediates*. – 2018. – T. 45, № 3. – C. 1421-1436.
144. Kelchner C. L., Plimpton S. J., Hamilton J. C. Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation // *Physical Review B*. – 1998. – T. 58, № 17. – C. 11085-11088.
145. Golovin Y. I. Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicrovolumes, thin near-surface layers, and films: A Review // *Physics of the Solid State*. – 2008. – T. 50, № 12. – C. 2205-2236.
146. Oliver W. C., Pharr G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology // *Journal of Materials Research*. – 2011. – T. 19, № 1. – C. 3-20.
147. Barry A. H., Dirras G., Schoenstein F., Tétard F., Jouini N. Microstructure and mechanical properties of bulk highly faulted fcc/hcp nanostructured cobalt microstructures // *Materials Characterization*. – 2014. – T. 91. – C. 26-33.
148. Fellah F., Schoenstein F., Dakhlaoui-Omrani A., Chérif S. M., Dirras G., Jouini N. Nanostructured cobalt powders synthesised by polyol process and consolidated by Spark Plasma Sintering: Microstructure and mechanical properties // *Materials Characterization*. – 2012. – T. 69. – C. 1-8.
149. Louppe G. *Understanding Random Forests: from Theory to Practice*; University of Liege, 2014.
150. R. Caruana A. N.-M. An empirical comparison of supervised learning algorithms // *ACM Int. Conf. Proc. Ser.* 148 (2006) 161–16810.1145/1143844.1143865.
151. Gamarra D., Belver C., Fernández-García M., Martínez-Arias A. Selective CO Oxidation in Excess H₂ over Copper-Ceria Catalysts: Identification of Active Entities/Species // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – T. 129, № 40. – C. 12064.
152. Zhang R., Miller J. T., Baertsch C. D. Identifying the Active Redox Oxygen Sites in a Mixed Cu and Ce Oxide Catalyst by in Situ X-Ray Absorption Spectroscopy and Anaerobic Reactions with CO in Concentrated H₂ // *J. Catal.* – 2012. – T. 294. – C. 69.
153. Elias J. S., Stoerzinger K. A., Hong W. T., Risch M., Giordano L., Mansour A. N., Shao-Horn Y. In Situ Spectroscopy and Mechanistic Insights into CO Oxidation on Transition-Metal-Substituted Ceria Nanoparticles // *ACS Catal.* – 2017. – T. 7, № 10. – C. 6843.

154. Tschöpe A., Markmann J., Zimmer P., Birringer R., Chadwick. N₂O Temperature-Programmed Oxidation and EXAFS Studies on the Dispersion of Copper in Ceria-Supported Nanocatalysts // *Chem. Mater.* – 2005. – T. 17, № 15. – C. 3935.
155. Kydd R., Teoh W. Y., Wong K., Wang Y., Scott J., Zeng Q. H., Yu A. B., Zou J., Amal R. Flame-Synthesized Ceria-Supported Copper Dimers for Preferential Oxidation of CO // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – T. 19, № 3. – C. 369.
156. Elias J. S., Artrith N., Bugnet M., Giordano L., Botton G. A., Kolpak A. M., Shao-Horn Y. Elucidating the Nature of the Active Phase in Copper/Ceria Catalysts for CO Oxidation // *ACS Catal.* – 2016. – T. 6, № 3. – C. 1675.
157. Monte M., Munuera G., Costa D., Conesa J. C., Martinez-Arias A. Near-Ambient XPS Characterization of Interfacial Copper Species in Ceria-Supported Copper Catalysts // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – T. 17, № 44. – C. 29995.
158. Chen A., Yu X., Zhou Y., Miao S., Li Y., Kuld S., Sehested J., Liu J., Aoki T., Hong S., Camellone M. F., Fabris S., Ning J., Jin C., Yang C., Nefedov A., Wöll C., Wang Y., Shen W. Structure of the Catalytically Active Copper–Ceria Interfacial Perimeter // *Nat. Catal.* – 2019. – T. 2, № 4. – C. 334.
159. Lockard J. V., Kabehie S., Zink J. I., Smolentsev G., Soldatov A., Chen L. X. Influence of Ligand Substitution on Excited State Structural Dynamics in Cu(I) Bisphenanthroline Complexes // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – T. 114, № 45. – C. 14521.
160. Polster C. S., Nair H., Baertsch C. D. Study of Active Sites and Mechanism Responsible for Highly Selective CO Oxidation in H₂ Rich Atmospheres on a Mixed Cu and Ce Oxide Catalyst // *J. Catal.* – 2009. – T. 266, № 2. – C. 308.
161. Moreno M., Bergamini L., Baronetti G. T., Laborde M. A., Mariño F. J. Mechanism of CO Oxidation over CuO/CeO₂ Catalysts // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2010. – T. 35, № 11. – C. 5918.
162. Kopelent R., van Bokhoven J. A., Szlachetko J., Edebeli J., Paun C., Nachtegaal M., Safonova O. V. Catalytically Active and Spectator Ce³⁺ in Ceria-Supported Metal Catalysts // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2015. – T. 54, № 30. – C. 8728.
163. Avgouropoulos G., Ioannides T. TPD and TPSR Study of CO Interaction with CuO–CeO₂ Catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2008. – T. 296, № 1. – C. 47.
164. Goguet A., Meunier F. C., Tibiletti D., Breen J. P., Burch R. Spectrokinetic Investigation of Reverse Water-Gas-Shift Reaction Intermediates over a Pt/CeO₂ Catalyst // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – T. 108, № 52. – C. 20240.