

УДК 620.3, 004.89

ТЕХНОЛОГИИ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА ДЛЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. З. М. Гаджимагомедова^{1,*}, М. А. Бутакова¹, Д. М. Пашков¹,
А. В. Чернов¹, Д. Ю. Кирсанова¹, С. А. Солдатов¹, А. В. Солдатов¹

¹ *Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов,
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*

*E-mail: zaira31may@gmail.com

Поступила в редакцию 09.10.2020 г.

После доработки 26.03.2021 г.

Принята к публикации 11.04.2021 г.

Уровень развития технологий искусственного интеллекта (ИИ) позволяет решать многие сложные задачи, не уступая человеку. Значительные успехи ИИ особенно заметны в машинном обучении, методы и алгоритмы которого успешно адаптируются и активно используются для решения широкого круга задач, в том числе в области нанотехнологий. Важным направлением исследований в современных нанотехнологиях является ускорение процесса поиска параметров синтеза новых уникальных наноматериалов. Разнообразие подходов и методик как в машинном обучении, так и в нанотехнологиях вызывает необходимость систематизированного обзора современных данных по применению ИИ для решения задач в науках о наноматериалах как на этапах компьютерного дизайна, так и химического синтеза и диагностики полученных наноматериалов. Особое внимание уделено применению технологий машинного обучения для изучения тепловых и динамических свойств наножидкостей, процессов сорбции нанокomпозитов, каталитической активности наночастиц, изучению токсичности наночастиц, решению задач наносенсорики, а также для обработки их экспериментальных данных, получаемых при диагностике различных характеристик наноматериалов.

DOI: 10.56304/S1992722322010046

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Анализ теплового и динамического поведения наножидкостей
2. Анализ адсорбции химических веществ
3. Анализ различных спектров и изображений наночастиц
4. Задачи наносенсорики
5. Определение токсичности наноматериалов
6. Каталитическая активность наночастиц

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Нанотехнологии открыли новые возможности для развития промышленности, производства, транспорта и телекоммуникаций, сформировав при этом отдельное направление [1]. Исследования, проведенные в этой области, привели к созданию целых классов новых материалов, обладающих уникальными и практически значимыми характеристиками [2]. Однако отметим, что не все исследования и разработки в нанотехнологиях обладают положительными сторонами. На-

пример, производство и широкое использование наноматериалов приводят к появлению проблем, связанных, в том числе, с экологической безопасностью, вызывают необходимость разработки и внедрения специальных нормативных регламентов их использования [2]. Тем не менее преимущества от внедрения наноматериалов превышают возможные риски их использования. При этом развитие инновационных секторов экономики демонстрирует постоянно возрастающую потребность в разработке новых наноматериалов, которые могут позволить решить проблемы развития экологичной энергетики с использованием, например, энергии солнечного света [3]. Все большее применение находят новые классы фотоактивных нанокатализаторов [4]. Интенсивные исследования ведутся в области разработки и использования двумерных наноматериалов, таких как графеноподобные структуры [5]. Они, в свою очередь, оказывают существенное влияние на сенсорiku, наноэлектронику и катализ [6, 7]. Не менее актуально применение новых наноматериалов в устройствах для хранения и преобразования энергии, в том числе в металл-ионных электроаккумуляторах [8]. Уникальные, зачастую

многостадийные новые технологии, использующие нанопористые материалы семейства металл-органических каркасных структур [9], позволяют проводить синтез наноматериалов для суперконденсаторов нового поколения [10, 11].

Все большее внимание уделяется “зеленым” технологиям синтеза наноматериалов. Например, новые наноматериалы для очистки воды синтезируются с учетом их воздействия на окружающую среду. Производство и применение таких материалов согласуются с экологическими проблемами [12]. Крайне актуально применение новых наноструктурированных материалов для создания на их основе высокочувствительных сенсоров для биомедицинских и пищевых технологий [13]. Весьма перспективно новое направление синтеза материалов для природоподобных технологий [14], которые позволяют приблизиться к созданию, например, синтетических ферментов [15].

Переходя к исследованиям в области искусственного интеллекта (ИИ), отметим, что они ведутся на системной основе уже более шестидесяти лет [16–23]. Существует значительное количество методов ИИ для успешного решения различных задач [24–35], требующих от человека интеллектуальных усилий. Использование подходов и методов ИИ в нанотехнологиях дает достаточно весомые научные и практические результаты, открывает новые перспективы для дальнейшего прогресса в области ускорения поиска новых наноматериалов. В данной работе представлен обзор наиболее существенных примеров использования ИИ для решения задач современных нанотехнологий.

1. АНАЛИЗ ТЕПЛООВОГО И ДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НАНОЖИДКОСТЕЙ

Во многих исследованиях методы ИИ использовались для анализа теплового поведения наножидкостей. Например, в [36] с помощью искусственной нейронной сети (ИНС) было исследовано тепловое поведение наножидкости $Al_2O_3-H_2O$. Изучение теплообмена в таких каналах имеет решающее значение для транспортировки жидкостей в нефтегазовой отрасли. Для предсказания поведения наножидкости использовалась модель Коо–Kleinstreuer–Li, в которой учитывалось влияние броуновского движения частиц. ИНС использовалась для оценки скорости теплопередачи. Результаты экспериментов с использованием ИНС показали, что теплопередача усиливается с увеличением концентрации наночастиц (НЧ). В то же время теплопередача уменьшается с увеличением коэффициента расширения жидкости. Более того, было предсказано увеличение

теплопередачи в потоке при добавлении в жидкость НЧ.

В [37] с помощью ИНС была осуществлена попытка предсказания коэффициента теплопередачи при кипении наножидкости на основе Al_2O_3 . При этом выявлено, что диаметр НЧ, их массовая концентрация в базовой жидкости, избыточная температура (перегрев стенки) и рабочее давление являются лучшими независимыми переменными для оценки рассматриваемого параметра. Результаты данного исследования показали, что многослойный перцептрон с прямой связью, состоящий из 12 скрытых нейронов (структура 4–12–1), является лучшей моделью для оценки коэффициента теплопередачи при кипении наножидкости на основе Al_2O_3 , при этом $R^2 = 0.9929$.

Вязкость наножидкости TiO_2-H_2O была смоделирована с помощью ИНС в [38], где установлено, что ИНС способны с высокой точностью оценивать характер изменения динамической вязкости вместе с температурой и массовой долей НЧ. Были использованы ИНС с одним скрытым слоем и четырьмя нейронами. В результате моделирования получен коэффициент регрессии 0.9998, что показывает очень высокую точность предсказания с достаточно простой структурой ИНС. Кроме того, предсказана вязкость наножидкости по данным массовой доли и температуры. Эта корреляция позволяет оценить вязкость наножидкости TiO_2-H_2O в широком диапазоне массовых долей НЧ с максимальной погрешностью 0.5%.

Немалый интерес представляют исследования теплопроводности магнитных наножидкостей Fe_3O_4 [39]. Образцы наножидкости были приготовлены двухстадийным методом путем диспергирования НЧ Fe_3O_4 в воде с объемными долями твердого вещества 0.1, 0.2, 0.4, 1, 2 и 3%. Измерения теплопроводности проводились с использованием анализатора тепловых свойств KD2 Pro в диапазоне температур от 20 до 55°C. С учетом экспериментальных данных была предложена корреляция для предсказания коэффициента теплопроводности магнитной наножидкости. На финальном этапе была разработана оптимальная ИНС для прогнозирования коэффициента теплопроводности магнитной наножидкости. Эксперименты показали, что максимальное увеличение теплопроводности наножидкости составило ~90%, что произошло при объемной доле твердого вещества 3% и температуре 55°C. Сравнительные результаты свидетельствуют, что имеются отклонения 5% от экспериментальных данных в случае использования предложенной корреляции, а для ИНС отклонение составляет 1.5%.

В [40] определена теплопроводность НЧ Al_2O_3 в растворе вода (40%)/этиленгликоль (60%). На основе температурных измерений и данных объ-

емных долей было предложено эмпирическое соотношение. Дальнейший анализ данных проводился на модели с использованием ИНС в виде многослойного персептрона с прямой связью. Для анализа данных была выбрана структура с двумя скрытыми слоями и пятью нейронами в первом и втором слоях. Результаты показали, что ИНС могут точно оценить экспериментальные данные теплопроводности наножидкостей типа $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{вода}$ (40%)/этиленгликоль (60%).

Результаты нескольких экспериментов были использованы для определения теплопроводности водной наножидкости на многостенных углеродных нанотрубках (МУНТ), содержащих функциональную группу $-\text{COOH}$ [41]. С этой целью наночастицы COOH МУНТ были диспергированы в воде различными способами. Измерение теплопроводности проводилось при различных концентрациях МУНТ (до 1%) и температурах 25–55°C. Для моделирования теплопроводности этой наножидкости использовалась многослойная ИНС. Входными переменными сети являлись температура и объемная доля твердого вещества, а выходной переменной сети — теплопроводность. Значение среднеквадратической ошибки составило 4.04×10^{-6} , что показывает высокую степень применимости ИНС для прогнозирования теплопроводности наножидкости COOH МУНТ.

Теплопроводность наножидкости ZnO –ЭГ (этиленгликоль) также была исследована экспериментально и с применением ИИ [42]. С этой целью НЧ оксида цинка с номинальным диаметром 18 нм были диспергированы в ЭГ при различных объемных долях и температурах (24–50°C). На основе анализа экспериментальных данных была предложена экспериментальная модель, основанная на зависимости концентрации твердого вещества от температуры. Затем многослойная ИНС с прямой связью была использована для моделирования теплопроводности наножидкости ZnO –ЭГ. Из 40 измерений, полученных в результате экспериментов, 28 были отобраны для обучения сети, а остальные 12 использованы для тестирования и проверки сети. Результаты показали, что прогнозирование ИНС хорошо согласуется с экспериментальными данными.

В [43] экспериментально изучена теплопроводность гибридных наножидкостей. Исследуемая наножидкость была получена двухстадийным методом путем диспергирования НЧ Cu и TiO_2 со средним диаметром 70 и 40 нм в бинарной смеси вода/ЭГ (60 : 40). Свойства этой наножидкости были измерены при различных концентрациях твердых веществ (0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1, 1.5 и 2%) и температурах от 30 до 60°C. Затем были предложены две новые корреляции для прогнозирования теплопроводности исследуемых гибридных

наножидкостей с точки зрения концентрации твердых веществ и температуры. Они используют ИНС и основаны на экспериментальных данных. Результаты показали, что эти две новые модели способны предсказывать теплопроводность и демонстрируют согласованность с экспериментальными результатами.

С помощью методов ИИ также была исследована энтропия наножидкостей. В [44] установлено, что генерация энтропии моделируется ИНС в терминах доли частиц и теплового потока. В первую очередь были изучены характеристики первого и второго законов термодинамики, включая коэффициент конвективной теплопередачи, скорость генерации энтропии и число Бежана для гибридной наножидкости, содержащей НЧ графена–платины. Выявлено, что с увеличением концентрации частиц коэффициент теплопередачи и генерация энтропии трения увеличиваются, тогда как генерация тепловой энтропии уменьшается. Кроме того, при увеличении тепловой нагрузки увеличивается генерация энтропии за счет теплопередачи, тогда как генерация энтропии из-за трения уменьшается.

В [45] точно предсказаны коэффициент теплопроводности и соотношение динамической вязкости наножидкости $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ с помощью методов регрессионного анализа гауссова процесса. В качестве входных переменных-предикторов использовались температура, объемная доля и размер НЧ. Для прогнозирования коэффициента теплопроводности, коэффициента динамической вязкости, а также эффективности переменных-предикторов при прогнозировании переменных отклика были взяты 222 набора экспериментальных данных. Установлено, что температура является решающим фактором для улучшения определения коэффициента теплопроводности. Также было выявлено, что оптимизация регрессионного предиктора для гауссовского процесса с ковариационной функцией ядра Б. Матерна показывает весьма точное согласие с экспериментальными данными со значением среднеквадратичной ошибки 0.000126 для коэффициента теплопроводности, а квадрат экспоненциальной функции ядра показывает хорошее согласие с экспериментальными данными со значением среднеквадратичной ошибки 0.000045 для коэффициента динамической вязкости. Значение коэффициента регрессии составляет 0.99 (ближе к единице), следовательно, предсказанные результаты надежны. Таким образом, применение методов машинного обучения позволяет с высокой точностью предсказывать такие термодинамические характеристики поведения наножидкостей (которые являются весьма сложными системами), как теплопроводность, вязкость, динамика энтропии. Многообразие типов наножидкостей и необходимость их использования при различных условиях

затрудняют применение традиционных, чисто эмпирических методов их исследования.

2. АНАЛИЗ АДсорбЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Еще одно интересное применение машинного обучения в области нанотехнологий — это изучение процесса адсорбции некоторых НЧ. Например, в экспериментальном исследовании [46] были синтезированы НЧ сульфида цинка, нанесенные на активированный уголь ($ZnS-NЧ-AУ$), и использованы в качестве сорбента для селективного ультразвукового удаления бриллиантового зеленого (**БЗ**) из водных растворов. Были задействованы два подхода машинного обучения: ИНС с радиальной базисной функцией и случайный лес. Эти два подхода были оценены на основе квадратичной модели поверхностного отклика для прогнозирования максимальной эффективности удаления БЗ из водной среды $ZnS-NЧ-AУ$. Достигнутые хорошие результаты показали, что такой подход в будущем может использоваться в качестве метода прогнозирования эффективности очистки загрязненных водных источников и от других токсинов.

В [47] метод Бокса—Уилсона в сочетании с подходом функции желательности позволил получить полезную информацию об одновременном ультразвуковом удалении БЗ и эозина В наночастицами $ZnS-NЧ-AУ$. Модель многослойной ИНС, оптимизированная с помощью алгоритма Левенберга—Марквардта, использовалась для прогнозирования удаления БЗ и эозина В. ИНС могла эффективно прогнозировать одновременное удаление БЗ и эозина В. Исследования показали хорошую согласованность экспериментальных данных и результатов ИНС. Модель Ленгмюра, как лучшая модель для подбора экспериментальных данных, указывает на довольно эффективную адсорбционную способность (258.7 и 222.2 мг/г) рассматриваемых наносистем, что подтверждает применимость модели Ленгмюра для отбора лучших сорбентов для очистки сточных вод.

В [48] изучены свойства НЧ $\gamma-Fe_2O_3$, нанесенных на активированный уголь. Подготовленный наноматериал исследовали с помощью автоэмиссионной сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье и дифракции рентгеновских лучей. Активированный уголь, содержащий наночастицы $\gamma-Fe_2O_3$ ($\gamma-Fe_2O_3-NЧ-AУ$), был использован в качестве нового адсорбента для ультразвукового удаления метиленового синего (**МС**) и малахитового зеленого (**МЗ**). ИНС и методология поверхностного отклика были применены для модели-

рования и оптимизации адсорбции МС и МЗ в их индивидуальных и бинарных растворах с последующим исследованием изотермы и кинетики адсорбции. Были исследованы индивидуальные эффекты таких параметров, как рН, масса адсорбента, время обработки ультразвуком, а также концентрации МС и МЗ в дополнение к влиянию их возможных взаимодействий на процесс адсорбции. Модель псевдо-второго порядка оказалась применимой для кинетики адсорбции. При экспериментах без какого-либо адсорбента, проведенных для изучения возможного разложения красителей, исследованных в присутствии ультразвуковой обработки, деградации красителей не наблюдалось.

Похожие подходы применялись в [49] при исследовании НЧ MnO_2 ($MnO_2-NЧ-AУ$), нанесенных на АУ. Эта конструкция является эффективным, экологически чистым и экономичным адсорбентом. Она была синтезирована и охарактеризована с использованием таких методов, как сканирующий электронный микроскоп с полевой эмиссией, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, анализ площади поверхности методом Брунауэра—Эммета—Теллера, рентгеноструктурный анализ и ИК-фурье-спектроскопия. Быстрая и одновременная адсорбция с помощью ультразвука красителей БЗ, кристаллического фиолетового (**КФ**) и МС с сильным перекрытием спектров была исследована на системе $MnO_2-NЧ-AУ$ в качестве нового и эффективного адсорбента. ИНС применялась для точного прогнозирования процента удаления красителей из их тройного раствора адсорбентом $MnO_2-NЧ-AУ$. Данные экспериментального равновесия моделировались с использованием различных моделей изотерм. Модель Ленгмюра оказалась наиболее применимой для описания экспериментальных данных о равновесии, полученных при оптимальных условиях. Небольшое количество адсорбента $MnO_2-NЧ-AУ$ (0.005 г) было успешно использовано для удаления красителей за очень короткое время (4 мин) с высокой адсорбционной способностью в однокомпонентной системе (206.20, 234.20 и 263.16 мг г⁻¹ для БЗ, КФ и МС соответственно). Исследование кинетики процесса адсорбции показало применимость кинетической модели второго порядка.

Различные методы ИИ, такие как многослойный перцептрон, адаптивная сеть на основе системы нечеткого вывода, оптимизированная генетическим алгоритмом, генетическое программирование и ассоциативная машина с интеллектуальным выводом, были использованы для прогнозирования сорбции таких газов, как C_3H_8 , H_2 , CH_4 и CO_2 , в мембранах из нанокompозитов, селективных к водороду H_2 [50]. Данные матрицы состояли из пористых НЧ цеолита 4А в качестве дисперсной

фазы и полимерной (полидиметилсилоксан) матрицы в качестве непрерывной фазы. При этом оценка сорбции проводилась с учетом влияния нагрузки НЧ, критической температуры (характеристики газа) и давления на входе. В процессе исследования полученные данные были разделены случайным образом на две части – набор данных для обучения (75% экспериментальных данных) и тестирования (25% экспериментальных данных). В итоге было обнаружено, что метод ассоциативной машины с интеллектуальным выводом показал более точные результаты, чем другие модели.

В исследовании [51] был представлен систематический анализ адсорбции СО на нанокластерах Pt в диапазоне размеров 0.2–1.5 нм. Такие исследования необходимы для выявления тенденций влияния размера и морфологии кластеров на связывание адсорбата и разработки моделей прогнозирования адсорбции вещества в определенном месте кристаллической решетки. Было показано, что при использовании основанного на эмпирическом потенциале генетического алгоритма и моделирования методом теории функционала плотности существует размерное окно в 40–70 атомов, в котором нанокластеры Pt слабо связывают СО, причем энергии связи сопоставимы с энергиями связи на (111) или (100) гранях. В работе были использованы алгоритмы машинного обучения с несколькими дескрипторами, в частности алгоритм градиентного спуска. Для обучения алгоритма и обеспечения точности его прогнозов в качестве целевых данных использовались энергии адсорбции СО на разных участках поверхности кластеров Pt. Всего было отобрано 195 участков для адсорбции СО, 75% из которых использовались для обучения, а оставшиеся 25% – для тестирования. В данном исследовании была достигнута абсолютная средняя ошибка в прогнозе энергии адсорбции СО, равная 0.12 эВ, что аналогично ошибке расчета адсорбции методом теории функционала плотности.

Похожую проблему пытались решить в [52], изучая морфологию кластеров с высокой симметрией. Однако реальные НЧ образуют не высокосимметричные структуры, а низкосимметричные. Этот факт был учтен в описанном выше исследовании.

В [53] были изучены наилучшие условия для удаления соединений бензола, толуола, этилбензола и ксилола (БТЭК) из водных растворов с помощью магнитных наносорбентов, а также были установлены взаимосвязи между эффективностью удаления этих соединений и изменением времени контакта, начальной концентрации смеси БТЭК, дозы адсорбента, скорости перемешивания, pH и температуры. При этом ИНС, состоящая из трех уровней (входной, скрытый и вы-

ходной), была оптимизирована для поиска корреляции между исследуемыми параметрами и эффективностью удаления БТЭК. Структура сети, использованная для прогнозирования, состояла из шести экспериментальных параметров (температура, скорость перемешивания, начальная концентрация БТЭК, время контакта, pH и доза адсорбента) на входе, десяти нейронов в скрытом слое и одного параметра на выходе. Результаты моделирования показали, что ИНС со средней абсолютной ошибкой 0.6272% надежно описывает адсорбцию БТЭК на наночастицах железа.

В исследовании [54] применялись трехуровневая ИНС с алгоритмом обратного распространения, генетический алгоритм и метод роя частиц для оптимизации и прогнозирования оптимальных условий и получения максимальной эффективности удаления красителя КФ из водных растворов при помощи биметаллических наночастиц Fe/Ni. При этом было показано, что архитектура ИНС с тремя нейронами в скрытом слое оказалась оптимальной топологией для обучения, а полученное значение $R^2 = 0.9998$ для модели ИНС с алгоритмом обратного распространения указывает на высокую точность прогноза. Абсолютные ошибки между предсказанными и экспериментальными результатами составили 5.6% для генетического алгоритма и 3.5% для метода роя частиц.

3. АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ СПЕКТРОВ И ИЗОБРАЖЕНИЙ НАНОЧАСТИЦ

Идентификация и подсчет отдельных НЧ – важная составляющая многих исследований в области нанотехнологий. В [55] методы глубокого машинного обучения показали высокую эффективность для автоматического распознавания НЧ платины, нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит, на изображениях, полученных с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Была использована нейронная сеть под названием CascadeRCNN. Обучение проводилось на наборе данных, содержащем десять СТМ-изображений НЧ. Для проверки использованы пять изображений, содержащих 2052 наночастицы. В результате обученная ИНС распознала наночастицы в проверочном наборе с не очень высокой точностью 50.8%. Наночастицы имели четкие контуры, необходимые для дальнейшего определения их размеров (ширина, высота и т.д.).

Развитие мощных световых микроскопов, способных формировать терабайты 2D- и 3D-видео с высоким разрешением за один день, вызвало большой спрос на технологии автоматического анализа изображений. Отслеживание движения частиц наноразмера (например, вирусов,

белков и частиц синтетических лекарств) имеет решающее значение для понимания того, как патогены нарушают барьеры слизистой оболочки, а также для разработки новых лекарственных средств. Современные методы отслеживания таких частиц, основанные на ограниченном наборе входных параметров для идентификации ярких объектов, плохо приспособлены для обработки спектра пространственно-временной неоднородности и плохого отношения сигнал/шум, обычно присущего субмикронным объектам в сложных биологических средах. Для оптимизации и выполнения методов отслеживания часто необходимо активное участие пользователей, что не только неэффективно, но и приводит к субъективным оценкам. Для создания полностью автоматизированного метода отслеживания в [56] была разработана сверточная нейронная сеть для локализации частиц из данных изображения, содержащая более 6000 параметров. Нейросетевой трекер обеспечивает автоматизацию и высокую точность с исключительно низким уровнем ложноположительных и ложноотрицательных результатов как для 2D-, так и для 3D-моделирования видео, а также для 2D экспериментальных видео с трудно отслеживаемыми видами.

Свойства моно- и биметаллических НЧ могут сильно зависеть от их композиционных, структурных (или геометрических) атрибутов и их динамики. Эти параметры могут быть эффективно описаны с помощью функции частичного радиального распределения (ФЧРР) атомов в материале. Для НЧ размером несколько нанометров эффекты конечного размера могут играть существенную роль в определении кристаллического порядка, межатомных расстояний и формы частиц. Биметаллические НЧ также могут иметь другое распределение по составу по сравнению с объемными материалами. Все эти факторы затрудняют определение ФЧРР. Спектроскопия дальней тонкой структуры рентгеновского поглощения, моделирование методом молекулярной динамики и метод контролируемого машинного обучения были объединены в [57] для извлечения ФЧРР непосредственно из экспериментальных данных. Применение этого подхода к нескольким системам наночастиц Pt и PdAu продемонстрировало влияние эффектов конечного размера НЧ на изучение распределения ближайших соседей, динамику связей и мотивов распределения легирующих атомов в моно- и биметаллических частицах, также была показана общность применения ИНС для решения данного класса задач.

Методы машинного обучения используются и для анализа данных спектроскопии поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния (ПУКР) [58]. В данной работе база данных собиралась и анализировалась методом ПУКР для наночастиц серебра, покрытых кремнием, с последующим

обучением глубокой нейронной сети. В качестве доказательства концепции были выделены три типа репрезентативных генов-супрессоров опухолей, т.е. фрагменты p16, p21 и p53, которые легко различаются без использования меток. Различающиеся и воспроизводимые спектры ПУКР этих молекул ДНК собирались и использовались в качестве входных данных для обучения и тренировки глубокой ИНС, что позволило избирательно различать ДНК-мишени. Было показано, что уровень точности распознавания конкретной ДНК-мишени в данном подходе достигает 90.28%.

Также исследована динамическая спектроскопия ПУКР, которая использовалась для быстрого обнаружения ацефата в рисе в диапазоне 100.2–0.5 мг/л с помощью простых наностержней золота с регулируемой высотой. Многовариантные методы машинного и глубокого обучения были использованы при разработке регрессионных моделей для автоматического анализа уровня остатков ацефата. Регрессия методом частичных наименьших квадратов позволила получить оптимальную производительность со среднеквадратичным отклонением 5.4776 и коэффициентом детерминации 0.9560.

Отметим, что было разработано множество методов оценки размера и формы НЧ по изображениям, полученным с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Однако некоторые из них обладают ограничивающими характеристиками, такими как сложность в использовании, дороговизна или наличие шагов, которые делают результаты не слишком достоверными. Например, в исследовании [59] было представлено сравнение ручного и автоматического методов анализа. Наночастицы золота были синтезированы традиционным методом Туркевича с использованием цитрата натрия. Были использованы 23 изображения НЧ Au. Результаты исследования показали, что конгломерированные частицы могут быть исключены при условии, что в анализ включено достаточное количество частиц. Показано, что программное обеспечение CellProfiler может быть очень эффективным при исследованиях размера и формы НЧ. Эти результаты демонстрируют перспективность использования свободно распространяемого программного обеспечения, которое можно применять при анализе данных методом машинного обучения и, следовательно, автоматизировать обработку данных о НЧ.

В [60] применяли методы главных и независимых компонент при анализе энергодисперсионного рентгеновского спектра кластеров НЧ “ядро–оболочка” с целью определения химического состава образцов. В результате анализа было точно установлено количество фаз в анализируемом объеме (ядро, оболочка и подложка), а также выделены их спектры. При этом предложенный

подход разделяет спектр на три компонента, которые точно представляют изолированные и несмешанные рентгеновские сигналы, исходящие от углеродной пленки, оболочки из оксида железа и платино-железного ядра. Результаты были также подтверждены сравнением рассчитанных спектров от биметаллического ядра и оболочки со спектрами, полученными экспериментально от этих структур в отдельности.

В [61] описан набор изображений электронной микроскопии, содержащий отдельные НЧ, которые упорядочивались на поверхности в направлении формирования геометрических узоров. Этот набор данных охватывает три уровня наноразмерной организации: отдельные НЧ (1–5 нм) и массивы НЧ (5–20 нм); эффекты упорядочения (20–200 нм); сложные узоры (от нанометров до микронных масштабов). Описанный набор данных впервые предоставил возможность для разработки алгоритмов машинного обучения при изучении уникальных явлений упорядочения НЧ и их иерархической организации.

В [62] показано, что эволюция белков на поверхности НЧ предсказывает дальнейшую биологическую судьбу НЧ *in vivo*. Библиотека масс-спектров белков служила входными данными, а клиренс крови и накопление в органах использовались в качестве выходных данных для обучения контролируемой глубокой нейронной сети, которая предсказывала биологическую судьбу НЧ. В двойном слепом исследовании была протестирована сеть, что предсказало накопление НЧ в селезенке и печени с точностью до 94%.

4. ЗАДАЧИ НАНОСЕНСОРИКИ

Существует большое количество биосенсоров, которые используются для детектирования различных химических веществ, в том числе наноразмерных. Например, в выдыхаемом человеком воздухе содержится более 3000 летучих органических соединений (ЛОС), как минимум 15 из них прямо или косвенно связаны с внутренними биохимическими процессами в организме. Уже существуют электронные сенсоры, такие как “электронный нос” [63], которые могут играть важную роль в скрининге различных респираторных и системных заболеваний путем изучения выдыхаемых компонентов. “Электронный нос” объединяет матрицу датчиков и ИНС, которая реагирует на определенные образцы ЛОС и таким образом может действовать как неинвазивная технология для мониторинга заболеваний. Рак легких является одним из самых страшных видов рака с очень высоким уровнем смертности. Стандартные методы, такие как цитология мокроты, рентгенография грудной клетки или компьютерная томография, не позволяют проводить скрининг населения в широком масштабе. Продукты дыхания

содержат маркеры рака легких, диабета и маркеры нескольких других заболеваний, которые, попадая на “электронный нос”, могут мгновенно сигнализировать о наличии того или иного заболевания. В системе “электронный нос” выходные данные матрицы датчиков преобразуются в электрический сигнал. Каждый датчик обеспечивает динамический отклик в виде электрического сигнала посредством взвешивания, стандартизации и нормализации, что делает его пригодным для статистического анализа. В целом анализ паттернов данных делится на три категории: графический, многомерный и нейросетевой анализ. Графический анализ – это одна из простейших форм анализа данных, при которой отклик датчиков анализируется с помощью гистограмм или методов полярных диаграмм. Эти графические анализы полезны для визуальной интерпретации химической сигнатуры. Однако графический анализ бесполезен при использовании данных большой размерности. Многомерный анализ данных используется для уменьшения размерности данных о реакции сложных химических соединений путем исключения избыточных переменных, таких как температура и влажность окружающей среды. Существует множество методов многомерного анализа, таких как анализ главных компонент (АГК), линейный дискриминантный анализ, анализ дискриминантной функции, канонический дискриминантный анализ и частичная регрессия наименьших квадратов, используемых в системе “электронный нос”. В этой системе АГК обычно используется для уменьшения размерности. АГК – это метод обучения без учителя, позволяющий определять химические вещества без предварительного знания полного списка веществ. Однако основная цель “электронного носа” – качественная и количественная идентификация химикатов. Поэтому требуются и такие методы классификации, как машина опорных векторов, метод *k*-ближайших соседей, а также использование ИНС. Если результаты ИНС и многомерного анализа показывают хорошее согласие, то точность химической идентификации улучшается.

Не меньший интерес представляют исследования проникающего пептида (ПП), способствующего транспортировке фармакологически активных молекул, таких как плазмидная ДНК, короткие интерферирующие РНК, наночастицы и небольшие пептиды. Точная идентификация новых и уникальных ПП – это первый шаг к понижению их активности. Эксперименты могут дать подробное представление о способности ПП проникать в ячейки. Однако синтез и идентификация ПП с помощью экспериментов методами мокрой химии требуют больших затрат ресурсов и времени. Следовательно, разработка эффективного инструмента прогнозирования крайне важна для идентификации уникальных ПП. С этой

целью была разработана модель прогнозирования ПП, основанная на ядре машины экстремального обучения KELM-CPPpred [64]. Основной набор данных, используемый в этом исследовании, состоял из 408 ПП и такого же количества веществ, не являющимися ПП. Входные функции, используемые для обучения предлагаемой модели прогнозирования, включали в себя аминокислотный состав, аминокислотный состав дипептида, псевдоаминокислотный состав и особенности гибрида на основе мотивов. Далее был использован независимый набор данных для проверки предложенной модели. Эмпирические тесты показали, что KELM-CPPpred превосходит существующий подход к прогнозированию, основанный на “случайном лесе”.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Известно, что НЧ могут вызывать вредные воздействия на различные биологические системы и их экосистемы. Тестирование на токсичность является важным шагом для оценки потенциальных рисков, связанных с НЧ, но экспериментальные анализы часто очень дороги и обычно слишком медленны, чтобы определить количество НЧ, которые могут вызвать побочные эффекты. Модели *in silico*, основанные на количественных отношениях структура–активность/токсичность, являются альтернативными инструментами, которые стали ценными вспомогательными средствами для оценки риска, рационализируя поиск более безопасных НЧ. В [65] была разработана унифицированная модель количественного соотношения структура–свойство (КССС) на основе ИНС. Она направлена на одновременное прогнозирование профилей общей токсичности НЧ в различных экспериментальных условиях. Модель получена из 54 371 пары НЧ, созданных путем применения теории возмущений к набору из 260 уникальных НЧ, и показала точность выше 97% как для обучающих, так и для проверочных наборов. Затем модель возмущения КССС использовалась для прогнозирования токсических эффектов нескольких НЧ, не включенных в исходный набор данных. Теоретические результаты, полученные для этого независимого набора, полностью согласуются с экспериментальными данными, поэтому можно предположить, что настоящая модель КССС-возмущения может рассматриваться как многообещающий и надежный вычислительный инструмент для исследования токсичности НЧ. Важно отметить, что разработка таких моделей для количественных соотношений структура–свойство для наноматериалов (**нано-КССС**) требует тщательного сбора и обработки данных. Например, в [66] приведен перечень свободно доступных моделей нано-КССС, которые

были разработаны с использованием онлайн-среды химического моделирования под названием ОСНЕМ. Множественные данные о токсичности НЧ для разных живых организмов были собраны из научных публикаций и загружены в базу данных ОСНЕМ. Основные характеристики НЧ, такие как химический состав НЧ, средний размер частиц, форма, поверхностный заряд и информация о биологических тестируемых образцах, были использованы в качестве дескрипторов для разработки моделей КССС. В качестве моделей в КССС использовались случайные леса и ассоциативные нейронные сети.

6. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ

Наглядным примером исследования каталитической активности нанокompозитов является работа [67], в которой представлена модель машинного обучения для сопоставления каталитической эффективности нанокристаллов Pt с такими структурными особенностями, как диаметр НЧ, площадь поверхности, сферичность, конфигурация граней и тип поверхностных дефектов. Был использован теоретический набор данных из более чем трехсот тысяч НЧ. В данном случае при помощи дерева решений и ИНС исследовались наиболее важные комбинации всего двух или трех функций (молярной каталитической активности, селективности и термодинамической стабильности), влияющих на каталитическую эффективность. Было выявлено, что, когда все функции одновременно используются для обучения моделей ИНС, получаются исключительно точные прогнозы, а модели, построенные для несимметричных НЧ, предсказывают каталитическую эффективность и стабильность с точностью более 0.93. Кроме этого, влияние температуры на каталитическую эффективность также весьма точно предсказывается для более чем 300 000 образцов путем добавления в архитектуру ИНС дополнительного входного нейрона.

Разработка активных центров катализатора является ключом к реализации высокопроизводительных гетерогенных катализаторов. Не сложно предсказать скорость каталитической реакции путем моделирования расположения поверхностных атомов с четко определенными монокристаллическими поверхностями [68]. Однако этот метод имеет ограничения в случае сильно неоднородных атомных конфигураций, таких как НЧ сплавов с дефектами атомного масштаба, где структура не может быть разложена на монокристаллы. В [69] представлена универсальная схема машинного обучения на основе метода ядра локального подобию. Предложенная схема позволяет исследовать каталитическую активность на основе локальных атомных конфигураций. Алго-

ритм состоит из двух шагов: изучение данных теории функционала плотности с поверхности монокристалла и их экстраполяция на всю НЧ. Расчеты теории функционала плотности были сформированы в обучающую выборку. Данные состояли из геометрической информации о нерелаксированных участках поверхности монокристалла. Затем указанный подход был применен для исследования реакции прямого разложения NO на наночастицах $Rh_{(1-x)}Au_x$. Он позволил эффективно прогнозировать энергетику каталитических реакций с использованием данных теории функционала плотности монокристаллов, а сочетание с анализом кинетики может предоставить подробную информацию о структурах активных центров и каталитической активности, зависящей от размера и состава нанокатализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Технологии ИИ, особенно машинное обучение, позволяют проанализировать скрытые взаимосвязи между структурой и свойствами в материалах наномасштаба. Они представляют собой быстрый, высокоэффективный и ресурсосберегающий вычислительный инструмент для исследования параметров НЧ, а также для возможности предсказания характеристик наноматериалов до их синтеза. Машинное обучение открывает новые возможности для решения задач теплового и динамического поведения наножидкостей, адсорбции химических веществ, результатов диагностики изображений НЧ, наносенсорики. ИНС успешно используются для классификации больших данных спектров и изображений НЧ. Быстрее и точнее выполняются определение токсичности наноматериалов, прогнозирование поведения НЧ *in vivo* и определяются оптимальные химические составы их поверхностей для введения НЧ в организм. Достаточно успешно предсказаны такие важные характеристики, как коэффициент теплопередачи и теплопроводности, соотношение динамической вязкости наножидкости $Al_2O_3-H_2O$. Более того, выполнено точное предсказание адсорбции веществ $ZnS-NCH-AU$, $\gamma-Fe_2O_3-NCH-AU$ и $MnO_2-NCH-AU$. Эти исследования могут быть использованы в качестве методов очистки загрязненных водных источников от различных токсинов. Применение ИНС в задачах исследования каталитической активности НЧ дает существенные результаты в области изучения структур с дефектами и неоднородностями.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (№ 0852-2020-0019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bhushan B.* Encyclopedia of Nanotechnology. Springer Netherlands. 2012.
2. *Jeevanandam J., Barhoum A., Chan Y.S. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2018. V. 9. P. 1050. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.98>
3. *Kundu S., Patra A.* // Chem Rev. 2017. V. 117. P. 712. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00036>
4. *Константинова Е.А., Кушиников М.П., Зайцев В.Б. и др.* // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 5–6. С. 3. <https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-5-6-3-10>
5. *Cheng C., Li S., Thomas A. et al.* // Chem Rev. 2017. V. 117. P. 1826. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00520>
6. *Tan C., Cao X., Wu X.J. et al.* // Chem Rev. 2017. V. 117. P. 6225. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00558>
7. *Jin H., Guo C., Liu X. et al.* // Chem Rev. 2018. V. 118. P. 6337. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00689>
8. *Zhao Y., Wang L.P., Sougrati M.T. et al.* // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. P. 1901260. <https://doi.org/10.1002/ente.201901260>
9. *Бумова В.В., Солдамов М.А., Гуда А.А. и др.* // Успехи химии. 2016. Т. 85. С. 280. <https://doi.org/10.1070/RCR4554>
10. *Dang S., Zhu Q.-L., Xu Q.* // Nat. Rev. Mater. 2018. V. 3. P. 17075. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.75>
11. *Salunkhe R.R., Kaneti Y.T., Yamauchi Y.* // ACS Nano. 2017. V. 11. P. 5293. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.7b02796>
12. *Nasrollahzadeh M., Sajjadi M., Irvani S., Varma R. S.* // J. Hazard Mater. 2021. V. 401. P. 123401. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123401>
13. *Gupta R., Raza N., Bhardwaj S.K. et al.* // J. Hazard Mater. 2021. V. 401. P. 123379. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123379>
14. *Nasaruddin R.R., Chen T., Yao Q. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 426. P. 213540. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213540>
15. *Wu J., Wang X., Wang Q. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. P. 1004. <https://doi.org/10.1039/D1TB00964H>
16. *Patrick E.A., Fisher F.P.* // Inf. Control. 1970. V. 16. P. 128.
17. *John E. Laird, Christian Lebiere, Rosenbloom P.S.* // AAAI. 2017. V. 1. P. 26. <https://doi.org/10.1609/aimag.v38i4.2744>
18. *Calegari R., Ciatto G., Denti E., Omicini A.* // Information. 2020. V. 11. P. 1. <https://doi.org/10.3390/info11030167>
19. *Lito Perez Cruz, Treisman D.* // 2018. V. 1. P. 144. <https://doi.org/10.5220/0006896001440151>
20. *Вагин В.Н.* Знание и убеждение в интеллектуальном анализе данных. Физматлит. 2019.

21. *van Gerven M.* // Front. Comput. Neurosci. 2017. V. 11. P. 112.
<https://doi.org/10.1101/166785>
22. *Погодаев А.К.* // Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та. 2015. Т. 11. С. 1.
23. *Анчѐков М.И., Бова В.В., Нагоева О. В. и др.* // Изв. Кабардино-Балкарского научного центра РАН. 2015. Т. 5. С. 24.
24. *Quinlan J.R.* // Mach. Learn. 1986. V. 1. P. 81.
25. *Drucker H., Burges C.J.C., Kaufman L. et al.* Support Vector Regression Machines // NIPS. 1996 / Ed. Mozer M.C. et al. Sponsor: Series Support Vector Regression Machines. 1996 of Conference.
26. *Cortes C., Vapnik V.* // Mach. Learn. 1995. V. 20. P. 273.
27. *Langley P., Iba W., Thompson K.* An analysis of Bayesian classifiers // Proceedings of the tenth national conference on Artificial intelligence Sponsor: Series an analysis of Bayesian classifiers. 1992 of Conference. P. 223.
28. *Pitts W.* // Bull. Math. Biophys. 1943. V. 5. P. 115.
29. *Opitz D., Maclin R.* // J. Artif. Intell. Res. 1999. V. 11. P. 169.
<https://doi.org/10.1613/jair.614>
30. *Brieman L.* // Mach. Learn. 2001. V. 45. P. 5.
<https://doi.org/10.1023/A:1010933404324>
31. *Geurts P., Ernst D., Wehenkel L.* // Mach. Learn. 2006. V. 63. P. 3.
<https://doi.org/10.1007/s10994-006-6226-1>
32. *Schapire R.E.* // Proceedings of the Sixteenth International Joint Conference on Artificial Intelligence. 1999. V. 11. P. 169.
33. *Chen T., Guestrin C.* XGBoost // Proceedings of the 22nd ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining. Sponsor: Series XGBoost. 2016 of Conference. P. 785.
34. *Barbakh W.A., Wu Y., Fyfe C.* // Studies in Computational Intelligence. Berlin; Heidelberg: Springer, 2009. V. 249. P. 7.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-04005-4>
35. *MacQueen J.* // Proceedings of the 5th Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability. 1967. V. 1. P. 281.
36. *Sheikholeslami M., Gerdroodbary M.B., Moradi R. et al.* // Comput. Method Appl. M. 2019. V. 344. P. 1.
<https://doi.org/10.1177/0954408919878984>
37. *Hassanpour M., Vaferi B., Masoumi M.E.* // Appl. Therm. Eng. 2018. V. 128. P. 1208.
<https://doi.org/10.1615/JEnhHeatTransf.2019031660>
38. *Hemmat Esfe M., Hassani Ahangar M.R., Rejvani M. et al.* // Int. Commun. Heat Mass. 2016. V. 75. P. 192.
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.04.002>
39. *Afrand M., Toghraie D., Sina N.* // Int. Commun. Heat Mass. 2016. V. 75. P. 262.
40. *Hemmat Esfe M., Yan W.-M., Afrand M. et al.* // Int. Commun. Heat Mass. 2016. V. 74. P. 125.
41. *Hemmat Esfe M., Naderi A., Akbari M. et al.* // J. Thermal Anal. Calorim. 2015. V. 121. P. 1273.
42. *Hemmat Esfe M., Saedodin S., Naderi A. et al.* // Int. Commun. Heat Mass. 2015. V. 63. P. 35.
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6744-z>
43. *Hemmat Esfe M., Wongwises S., Naderi A. et al.* // Int. Commun. Heat Mass. 2015. V. 66. P. 100.
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2015.05.014>
44. *Khosravi R., Rabiei S., Bahraei M., Teymourash A.R.* // Int. Commun. Heat Mass. 2019. V. 109. P. 104351.
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2019.104351>
45. *Mukesh Kumar P.C., Kavitha R.* // Heliyon. 2020. V. 6. P. e03966.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03966>
46. *Ahmadi Azghandi M.H., Ghaedi M., Yousefi F., Jamshidi M.* // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 505. P. 278.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.05.098>
47. *Jamshidi M., Ghaedi M., Dashtian K. et al.* // Spectrochim. Acta A. 2016. V. 153. P. 257.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.08.024>
48. *Asfaram A., Ghaedi M., Hajati S., Goudarzi A.* // Ultrason Sonochem. 2016. V. 32. P. 418.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.04.011>
49. *Asfaram A., Ghaedi M., Hajati S., Goudarzi A.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 72300.
<https://doi.org/10.1039/C5RA10815B>
50. *Dashti A., Harami H.R., Rezakazemi M.* // Int. J. Hydrogen Energ. 2018. V. 43. P. 6614.
<https://doi.org/10.1007/s11814-019-0330-y>
51. *Gasper R., Shi H., Ramasubramaniam A.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 5612.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08686>
52. *Li L., Larsen A.H., Romero N.A. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4. P. 222.
<https://doi.org/10.1021/jz3018286>
53. *Abdel-Gawad S.A., Mostafa M.K., Mahmoud A.S.* // Water Supply. 2018. V. 18. P. 1650.
<https://doi.org/10.1177/11786221211028162>
54. *Ruan W., Hu J., Qi J. et al.* // Materials (Basel). 2018. V. 11. P. 865.
<https://doi.org/10.3390/ma11050865>
55. *Aleksey G. Okunev, Anna V. Nartova, Matveev A.V.* // International Multi-Conference on Engineering, Computer and Information Sciences (SIBIRCON). 2019. P. 940.
56. *Newby J.M., Schaefer A.M., Lee P.T. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U S A. 2018. V. 115. P. 9026.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1804420115>
57. *Timoshenko J., Wrasman C.J., Luneau M. et al.* // Nano Lett. 2019. V. 19. P. 520.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b04461>
58. *Shi H., Wang H., Meng X. et al.* // Anal. Chem. 2018. V. 90. P. 14216.
59. *Ribeiro G.P., Valotto R.S., de Oliveira J.P. et al.* // Chem. Papers. 2020. V. 74. P. 2821.
<https://doi.org/10.1007/s11696-020-01123-3>

60. *Rossouw D., Burdet P., de la Pena F. et al.* // Nano Lett. 2015. V. 15. P. 2716.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00449>
61. *Boiko D.A., Pentsak E.O., Cherepanova V.A., Ananikov V.P.* // Sci Data. 2020. V. 7. P. 101.
<https://doi.org/10.6084/m9.figshare.11926929>
62. *Lazarovits J., Sindhwani S., Tavares A.J. et al.* // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 8023.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b02774>
63. *Behera B., Joshi R., Anil Vishnu G.K. et al.* // J. Breath Res. 2019. V. 13. P. 024001.
<https://doi.org/10.1088/1752-7163/aafc77>
64. *Pandey P., Patel V., George N.V., Mallajosyula S.S.* // J. Proteome Res. 2018. V. 17. P. 3214.
<https://doi.org/10.1021/acs.jproteome.8b00322>
65. *Concu R., Kleandrova V.V., Speck-Planche A., Cordeiro M.* // Nanotoxicology. 2017. V. 11. P. 891.
<https://doi.org/10.1080/17435390.2017.1379567>
66. *Kovalishyn V., Abramenko N., Kopernyk I. et al.* // Food Chem. Toxicol. 2018. V. 112. P. 507.
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2017.08.008>
67. *Fernandez M., Barron H., Barnard A. S.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 48962.
<https://doi.org/10.1039/C7RA06622H>
68. *Ma X., Li Z., Achenie L.E.K., Xin H.* // J. Phys. Chem. Lett. 2015. V. 6. P. 3528.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01660>
69. *Jinnouchi R., Asahi R.* // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. P. 4279.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b02010>