

МАШИННОЕ ОБУЧЕНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АРХИТЕКТУРЫ
АНСАМБЛЕЙ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ PtCu-НАНОЧАСТИЦ
НА ОСНОВАНИИ РАДИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ© 2024 г. Я. Н. Гладченко-Джевелекис^{1,*}, Д. Б. Толчина¹, В. В. Срабионян¹,
В. А. Дурыманов¹, Л. А. Авакян¹, Л. А. Бугаев¹¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: ygl@sfedu.ru

Поступила в редакцию 05.12.2023 г.

После доработки 15.01.2024 г.

Принята к публикации 15.01.2024 г.

Известно, что каталитические свойства материалов на основе биметаллических наночастиц (НЧ) PtCu зависят как от состава, так и от распределения атомов в этих частицах. Поэтому при создании новых материалов с улучшенными каталитическими свойствами необходимо иметь точный и надежный экспериментальный метод определения архитектуры НЧ (случайный твердый раствор, Янус, ядро–оболочка или “градиент”). В предыдущем исследовании в результате моделирования с помощью методов машинного обучения было показано, что для определения архитектуры одиночных биметаллических НЧ можно использовать точные теоретически рассчитанные парные радиальные функции распределения атомов (РФРА), получаемые из наиболее распространенных источников структурной информации о НЧ, таких как спектроскопия рентгеновского поглощения и методы рентгеновской дифракции. Данная работа является логическим продолжением и посвящена теоретическому исследованию влияния ошибок в определении РФРА, а также влияния распределений по размеру и составу НЧ на возможность определения архитектуры НЧ по их РФРА.

DOI: 10.56304/S199272232360109X

ВВЕДЕНИЕ

Платиносодержащие наночастицы (НЧ) являются эффективными катализаторами [1–8], а также находят применение в разработке топливных элементов [9]. Большое внимание уделяется повышению их активности и стабильности совместно с общим снижением себестоимости [8, 10, 11]. Наиболее перспективный способ решения обозначенных проблем — использование биметаллических платиносодержащих НЧ с добавлением *d*-металлов, например меди [2, 9, 10, 12]. Каталитические свойства таких НЧ определяются как их составом, так и архитектурой, т.е. пространственным распределением компонентов по ее объему. Ранее уделялось внимание НЧ с архитектурой ядро–оболочка [1, 3, 5, 7], однако недавние исследования показали, что наличие плавного переходного слоя между областями ядра и оболочки позволяет добиться улучшенной стабильности катализатора [12–14], а НЧ с такой архитектурой стали называть “градиентными” [13, 15].

Таким образом, для ускоренного развития подобных технологий требуется усовершенствование методов получения и анализа структурной информации о НЧ. В настоящее время наиболее

распространенными источниками структурной информации о НЧ являются спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS), методы рентгеновской дифракции (XRD) и электронной микроскопии [16–20]. Отметим, что наличие только XAS-данных в совокупности с современными методами анализа данных и методами машинного обучения уже является чрезвычайно богатым источником информации, позволяющим определять компонентный состав, средние межатомные расстояния и координационные числа, а также размеры, форму и архитектуру многокомпонентных НЧ [2, 20–25]. Так, ранее была продемонстрирована принципиальная возможность определения архитектуры НЧ на основании парных радиальных функций распределения атомов (РФРА), полученных из анализа экспериментальных данных XAS в высокоэнергетической области спектра (EXAFS), с применением методов машинного обучения [2], однако анализ основывался на предположении о том, что все НЧ в материале имеют один определенный размер и состав. Зачастую на практике образцы характеризуются большим разбросом как размеров НЧ, так и соотношением компонент в их составе, например

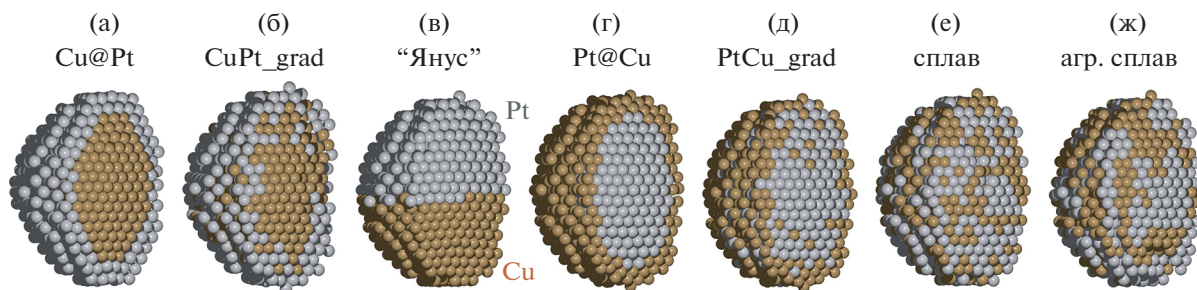


Рис. 1. Рассматриваемые архитектуры платина-медных сплавов: ядро–оболочка (а, г), “градиент” (б, д), “Янус” (в), неупорядоченный (е) и агрегированный (ж).

это происходит при поочередном осаждении металлов из солей, а анализируемые РФРА в таком случае являются усредненными по всему набору/ансамблю НЧ.

Данная работа посвящена теоретическому исследованию влияния шума, а также распределений по размеру и составу на возможность определения архитектуры наночастиц по их РФРА.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе рассмотрены РФРА платина-медных биметаллических НЧ сферической формы и семь различных архитектур, приведенные на рис. 1. Атомные модели НЧ были получены в результате вырезания сфер из ГЦК-структуры и последующего молекулярно-динамического (МД) моделирования с использованием Python-библиотек ASE [26] и ASAP3 [27].

Для МД-моделирования использовали потенциал межатомного взаимодействия, полученный в приближении эффективной среды (*effective medium theory* – ЕМТ). Моделирование провели при комнатной температуре (300 К) с использованием термостата Нозе–Гувера с параметром “вязкости”, равным 50 фс. Величина временного шага при моделировании составляла 1 фс, а общее количество шагов – 10 000, из которых за первые 8000 шагов привели систему к тепловому равновесию, а последующие 2000 шагов использовали для построения РФРА. Всего было получено 1456 различных структур, с 16 различными размерами (от 1.3 до 6 нм) и 13 соотношениями компонент Pt:Cu (от 20:80 до 80:20).

Для получения структурной информации и построения моделей машинного обучения (ММО) использовали библиотеку scikit-learn [28]. В качестве ММО для решения задачи классификации архитектуры НЧ по данным РФРА использовали алгоритмы на основе решающих деревьев, логистической регрессии, метода опорных векторов и метода *k*-ближайших соседей. Оценку качества работы моделей осуществляли с применением макро-оценки F1 [29], с использованием пере-

крестной проверки на 10 разбиениях, при этом 20% составляли тестовые данные.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Некоторые из полученных РФРА приведены на рис. 2, на котором данные сдвинуты по вертикали для наглядности. Из рисунка видно, что с переходом от архитектуры ядро–оболочка к неупорядоченному сплаву (ожидаемо) увеличивается вклад РФРА для Pt–Cu и одновременно с этим уменьшаются вклады Pt–Pt и Cu–Cu. При использовании стандартных ММО, аналогично [2], для не зашумленных данных удается добиться точности более 99%, что свидетельствует о высокой чувствительности “чистых” теоретических РФРА к архитектуре биметаллических НЧ.

Влияние шума на точность классификации. РФРА, извлеченные из данных XAS или XRD, могут содержать некоторые неточности и включать в себя случайный шум. Несмотря на то что анализ существенно зашумленных РФРА является искусственной проблемой, такой подход позволяет эффективно отобрать наиболее устойчивые ММО для решения задачи классификации архитектуры НЧ.

Для зашумления данных РФРА, полученных в результате МД-моделирования, к исходным данным добавлялся случайный шум, определяемый выражением

$$\Delta g(R) = (1 + 2A(\xi - 0.5))g(R), \quad (1)$$

где ξ – случайная величина, генерируемая в интервале [0, 1], а параметр A определяет уровень шума и изменяется в интервале [0, 1]. Таким образом, величина шума в заданной точке определяется значением функции в этой точке, а применение такого шума не приводит к отрицательным значениям результирующей РФРА. В качестве примера на рис. 3 представлены РФРА для НЧ с платиновым ядром и медной оболочкой (Pt@Cu) с атомной концентрацией платины 50%, уровень шума A для зашумленной РФРА равен 0.7.

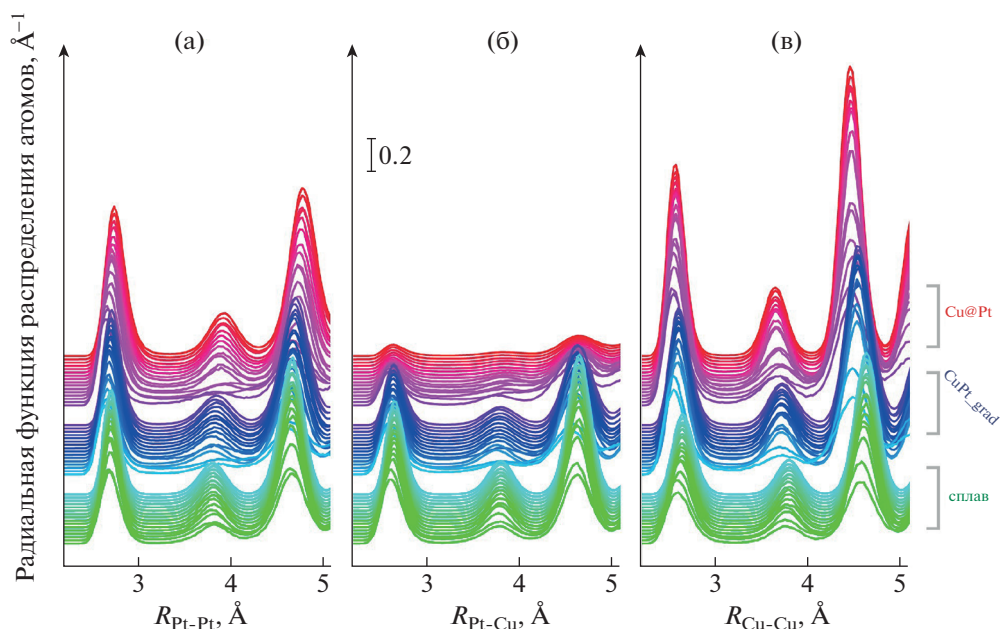


Рис. 2. Данные РФРА для НЧ с долей атомов платины, равной 50%: а – Pt–Pt, б – Pt–Cu, в – Cu–Cu.

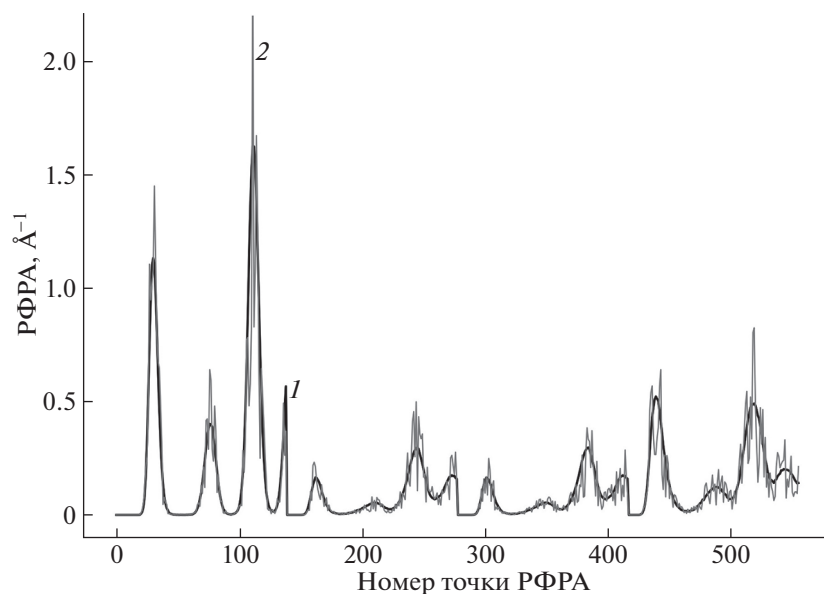


Рис. 3. Пример РФРА до (1) и после (2) процедуры введения случайного шума ($A = 0.7$).

Для определения влияния относительной зашумленности РФРА на качество работы ММО уровень шума варьировался от 0 до 1 с шагом, равным 0.01. Зависимости точности некоторых из ММО от уровня зашумленности приведены на рис. 4. Полученные результаты указывают на то, что наиболее устойчивой моделью классификации является алгоритм случайного леса — метод, который демонстрирует отсутствие чувствительности к шуму в РФРА, для метода k -ближайших соседей среднее число ошибок не превышает 5% даже для максимального значения уровня шума, в

то время как, например, модель на основе метода логистической регрессии при таком уровне шума ошибается более чем в ~30% случаев.

Влияние распределения по размерам и составу НЧ на точность классификации. РФРА, полученные из экспериментальных данных, представляют собой суперпозицию РФРА всех присутствующих в образце НЧ, распределение которых по размеру может быть выявлено с помощью методов электронной микроскопии. Для различных образцов распределения НЧ по размеру могут иметь принципиально разный характер, среди

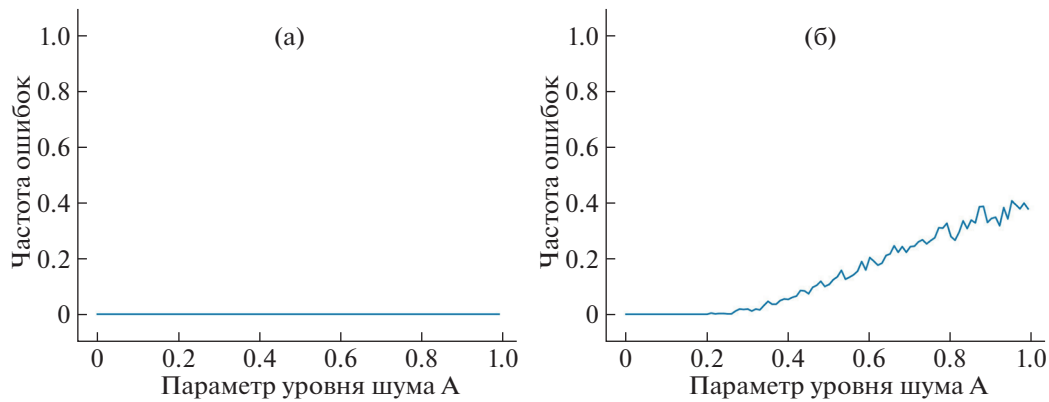


Рис. 4. Зависимость среднего числа ошибок при определении архитектуры НЧ от уровня шума A согласно выражению (1): а – метод случайного леса, б – логистическая регрессия.

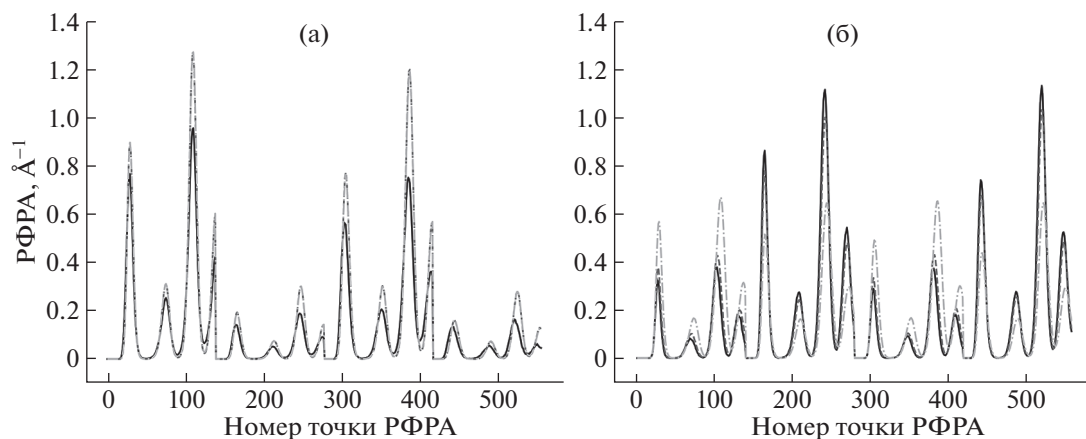


Рис. 5. Примеры РФА, учитывающие распределения НЧ по размеру (а) и концентрации платины в составе НЧ (б), сплошная линия соответствует одиночной НЧ, пунктирная – усредненной согласно распределению Гаусса, штрих-пунктирная – согласно равномерному распределению.

которых наиболее часто встречается нормальное (Гауссово) или логнормальное распределение [18, 30], а ожидаемо самым сложно анализируемым случаем является равномерное распределение. На рис. 5 представлены результаты усреднения РФА для ансамблей частиц, имеющих гауссово или равномерное распределение по размерам и концентрации платины в составе НЧ (параметры распределений $\mu_R = 5$ нм, $\sigma_R = 1$ нм, $\mu_c = 0.6$, $\sigma_c = 0.1$ для размера НЧ и концентрации компонентов в НЧ соответственно). Из рисунка видно, что РФА, полученные с учетом двух различных распределений НЧ по размерам, слабо различаются между собой. При этом величина отклонений значений РФА после усреднения пропорциональна значениям исходной функции для одиночной НЧ, что оправдывает использование относительного зашумления данных согласно выражению (1). С другой стороны, учет распределения НЧ по концентрации платины в их составе при построении РФА демонстрирует существенное перераспределение абсолютных значе-

ний особенностей РФА относительно одиночной НЧ.

Отметим, что применение метода случайного леса к решению задачи классификации архитектуры ансамбля НЧ по данным РФА, полученных как с учетом распределений по размеру, так и распределений по концентрации платины в их составе, позволяет добиться точности $\sim 99\%$, а применение модели к данным из [2] корректно воспроизводит полученные в ней результаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате рассмотрения РФА ансамблей платина-медных биметаллических НЧ различной архитектуры, полученных с использованием МД-моделирования, удалось сформулировать следующие выводы:

– учет распределения НЧ по концентрациям платины в их составе и их размерам может приво-

дить к существенным изменениям в соответствующих им РФРА;

– чувствительность данных РФРА, соответствующих ансамблю НЧ различного размера либо биметаллическим НЧ с различным соотношением компонентов, по-прежнему остается очень высокой, и позволяет различать архитектуры НЧ с высокой точностью (доля ошибок классификации ~1%);

– наличие в данных случайного шума может существенно влиять на эффективность работы различных ММО;

– наибольшей устойчивостью к шуму среди рассмотренных моделей обладает метод случайного леса.

В дальнейших работах планируется рассмотреть влияние одновременного учета двумерного распределения по концентрациям платины в составе НЧ и их размерам, а также смешанных ансамблей, содержащих НЧ различных архитектур.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-21-00526, <https://rscf.ru/project/23-21-00526/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pryadchenko V.V., Belenov S.V., Shemet D.B. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 30. P. 17199. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03696>
2. Avakyan L., Tolchina D., Barkovski V. et al. // Comput. Mater. Sci. 2022. V. 208. P. 111326. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111326>
3. Pryadchenko V.V., Belenov S.V., Shemet D.B. et al. // Phys. Solid State. 2017. V. 59. № 8. P. 1666. <https://doi.org/10.1134/S1063783417080200>
4. Belenov S.V., Volochaev V.A., Pryadchenko V.V. et al. // Nanotechnologies in Russia. 2017. V. 12. № 3–4. P. 147. <https://doi.org/10.1134/S1995078017020033>
5. Pryadchenko V.V., Srabionyan V.V., Kurzin A.A. et al. // Appl. Catal. A Gen. 2016. V. 525. P. 226. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.08.008>
6. Srabionyan V.V., Pryadchenko V.V., Kurzin A.A. et al. // Phys. Solid State. 2016. V. 58. № 4. P. 752. <https://doi.org/10.1134/S1063783416040247>
7. Pryadchenko V.V., Srabionyan V.V., Mikheykina E.B. et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 6. P. 3217. <https://doi.org/10.1021/jp512248y>
8. Hussain S., Erikson H., Kongi N. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 56. P. 31775. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.215>
9. Kodama K., Nagai T., Kuwaki R. et al. // Nat. Nanotechnol. 2021. V. 16. № 2. P. 140. <https://doi.org/10.1038/s41565-020-00824-w>
10. Neergat M., Rahul R. // J. Electrochem. Soc. 2012. V. 159. № 7. P. F234. <https://doi.org/10.1149/2.039207jes>
11. Moriau L.J., Hrnjić A., Pavlišić A. et al. // iScience. 2021. V. 24. № 2. P. 102102. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102102>
12. Alekseenko A.A., Moguchikh E.A., Safronenko O.I., Guterman V.E. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 51. P. 22885. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.139>
13. Alekseenko A.A., Guterman V.E., Belenov S.V. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 7. P. 3676. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.143>
14. Belenov S.V., Guterman V.E., Tabachkova N.Y. et al. // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. № 12. P. 1209. <https://doi.org/10.1134/S1023193518130062>
15. Boldt K., Bartlett S., Kirkwood N., Johannessen B. // Nano Lett. 2020. V. 20. № 2. P. 1009. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b04143>
16. Gyulasaryan H., Avakyan L., Emelyanov A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 559. P. 169503. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169503>
17. Avakyan L., Manukyan A., Bogdan. A. et al. // J. Nanoparticle Res. 2020. V. 22. № 1. P. 30. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4698-8>
18. Srabionyan V.V., Heinz M., Kaptelinin S.Y. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 803. P. 354. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.263>
19. Heinz M., Srabionyan V.V., Avakyan L.A. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 736. P. 152. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.122>
20. Avakyan L.A., Srabionyan V.V., Pryadchenko V.V. et al. // Opt. Spectrosc. 2016. V. 120. № 6. P. 926. <https://doi.org/10.1134/S0030400X16060035>
21. Srabionyan V.V., Bugaev A.L., Pryadchenko V.V. et al. // J. Non. Cryst. Solids. 2013. V. 382. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2013.09.025>
22. Srabionyan V.V., Bugaev A.L., Pryadchenko V.V. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2014. V. 75. № 4. P. 470. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.12.012>
23. Timoshenko J., Halder A., Yang B. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 37. P. 21686. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07952>
24. Timoshenko J., Wrasman C.J., Luneau M. et al. // Nano Lett. 2019. V. 19. № 1. P. 520. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b04461>
25. Bugaev A.L., Srabionyan V.V., Soldatov A.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2013. V. 430. № 1. P. 012028. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/430/1/012028>
26. Hjorth Larsen A., Jørgen Mortensen J., Blomqvist J. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2017. V. 29. № 27. P. 273002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa680e>
27. ASAP is a calculator for doing large-scale classical molecular dynamics within the Atomic Simulation Environment (ASE). <https://asap3.readthedocs.io/>
28. Pedregosa F., Varoquaux G., Gramfort A. et al. // J. Mach. Learn. Res. 2012. V. 12. P. 2825. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1201.0490>
29. Derczynski L. // Proceedings of the Tenth International Conference on Language Resources and Evaluation (LREC'16) / Ed. Calzolari N. et al. Portorož, Slovenia: European Language Resources Association (ELRA), 2016. P. 261.
30. Heinz M., Srabionyan V.V., Avakyan L.A. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 767. P. 1253. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.183>