МИНОБРНАУКИ РОССИИ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов

На правах рукописи

S. Sycaneb

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)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Ростов-на-Дону 2023

Работа выполнена в Международном исследовательском институте интеллектуальных материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук, Солдатов Александр Владимирович			
	(Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», научный руководитель направления)			
Официальные оппоненты:	Кочур Андрей Григорьевич, доктор физико- математических наук, профессор, ФГБОУ ВО Ростовский государственный университет путей сообщения, кафедра «Физика», заведующий кафедрой.			
	Томилин Феликс Николаевич, кандидат химических наук, Старший научный сотрудник, Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН.			

Защита диссертации состоится «14» марта 2024 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета ЮФУ801.01.04 по физико-математическим наукам (*специальность* 2.6.6) при Южном федеральном университете по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 28, Центр Наукоемкого Приборостроения ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет».

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке ЮФУ имени Ю. А. Жданова по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на сайте: https://hub.sfedu.ru/diss/show/1325507/

Автореферат разослан

«____» ____2024 года

Отзывы на автореферат (*с указанием даты, а также полных фамилии, имени, отчества, ученой степени со специальностью, звания, организации, подразделения, должности, адреса, телефона, e-mail*) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в **2** экз. учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ801.01.04 при ЮФУ по адресу: <u>344090, г.</u> <u>Ростов-на-Дону, ул. Сладкова, 178/24, МИИ ИМ ЮФУ</u>, а также в формате .*pdf* – на *e-mail*: lguda@sfedu.ru.

Учёный секретарь диссертационного совета ЮФУ801.01.04, к. ф.-м. н.

Rocings.

Гуда Любовь Владимировна

Общая характеристика работы

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. Решением данной проблемы является in silico дизайн материалов, когда часть лабораторных экспериментов заменяется моделированием. Применение квантовой механики позволяет рассчитывать пути и кинетику химических реакций, а также механические и электронные свойства твёрдых тел. Суперкомпьютерное моделирование методами молекулярной динамики и Монте-Карло позволяет уточнить структуру исследуемого материала. Данные методы позволяют симулировать технологические условия использования материала, вычислять его свойства. Благодаря наличию высоко распараллеленных кодов молекулярной динамики и современным потенциалам межатомного взаимодействия становится возможным производить расчёт систем, состоящих из миллиарда атомов. В данной работе представлены подходы для многомасштабного моделирования свойств материалов с использованием потенциалов типа ReaxFF. Потенциалы данного типа были использованы для анализа стабильности и механических свойств плёнок и биметаллических наночастиц (НЧ), используемых в катализе.

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 машинного обучения. Современные ансамблевые модели и нейронные сети позволяют находить закономерности в трудно интерпретируемых результатах моделирования. Несмотря на высокий потенциал практического применения, такие подходы практически не использовались в статистическом анализе 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, таких как тонкие плёнки или наночастицы, определяются локальной атомной 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 их внедрение в промышленность. Для того, чтобы подобрать оптимальные параметры синтеза, необходимо установить однозначную связь между структурой материала и свойствами. Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS) с временным разрешением позволяет исследовать локальное атомное окружение материалов реальных В В настоящей работе XAS технологических условиях. при быстром переключении подаваемых реагентов применялась для анализа работы катализатора на основе высокодисперсных наночастиц меди на поверхности диоксида церия. Используя XAS и современные математические методы 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

4

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 золотозолото, палладий-палладий и золото-палладий с ошибкой предсказания энергии менее 0.005 эВ для моделирования систем с большим числом атомов.

 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 СО.

 Тренировка модели машинного обучения для построения карт энергии адсорбции СО 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 работы катализатора при окислении 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.

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 потенциалами ReaxFF для систем с большим числом частиц, которое позволяет прогнозировать стабильность и каталитическую активность поверхности каталитически активных наночастиц. 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.

6

Полученные результаты с помощью методов машинного обучения могут быть использованы для оптимизации параметров реальных физических установок синтеза. Третья методика касается экспериментальной верификации результатов численного моделирования. В работе она продемонстрирована на примере мониторинга локальной атомной структуры активных каталитических центров гетерогенного катализатора Cu/CeO₂ для низкотемпературного окисления CO.

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 «The 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 опубликовано 8 работ, из которых 6 научных статей в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и 2 тезиса докладов в материалах международных конференций, проводившихся как в России, так и за рубежом.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав основного исследования, заключения, списка литературы из 164 источников и

публикаций автора из 8 наименований, снабженных литерой А, изложенных на 119 страницах, включая 39 рисунков и 12 таблиц.

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 СО 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 обучения И выборки методов машинного 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.

Основное содержание работы

Во введении обоснованы цель и задачи работы, актуальность исследования, сформулированы научная новизна и значимость работы.

Первая глава представляет обзор современного состояния исследований по тематике диссертации. В частности, приводится описание потенциалов межатомного взаимодействия. Приведены примеры исследования материалов с помощью молекулярной динамики и машинного обучения.

Вторая глава содержит описание методов, используемых в данной работе. Изложены параметры расчётов молекулярной динамики и Монте-Карло, показана структура и различные вклады в энергию потенциалов ReaxFF, а также описаны используемые методы машинного обучения. Приведена схема экспериментальной установки для исследования катализаторов с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения с временным разрешением.

В третьей главе изложены основные результаты научноисследовательской работы, их обсуждение и выводы, которые также были опубликованы в работах [A1-A8]. Данная глава содержит 4 раздела.

В разделе 3.1 показана разработка потенциала типа ReaxFF для исследования структуры биметаллических наночастиц палладий-золото. Параметры потенциала ReaxFF оптимизировались на основе выборки, рассчитанной с помощью теории функционала электронной плотности (DFT), содержащей 1014 структур. Всего в ходе обучения было получено 80 различных

потенциалов ReaxFF, многие из которых показали хорошее качество предсказания энергий тренировочного набора данных. Окончательный отбор потенциалов проводился путем оценки их эффективности на валидационном наборе данных, не входящим в тренировочный. Валидационный набор включал 225 и 100 ГЦК и ОЦК структур соответственно, а также 42 наночастицы.



Рисунок 1 – Качество аппроксимации энергии периодических ГЦК структур (синие точки), ОЦК структур (чёрные точки), поверхностей и наночастиц (зелёные точки) с различной стехиометрией золота полученным потенциалом

ReaxFF

Как видно из рисунка 1, коэффициент детерминации R² на валидационном наборе для лучшего потенциала превышает 0.99. Средняя ошибка предсказания ReaxFF по данным DFT как для обучающего, так и для валидационного наборов составляет порядка 0.004 эB/атом.

Для исследования качества полученного потенциала рассчитанные с помощью молекулярной динамики постоянные решётки, коэффициенты линейного расширения, объёмные модули упругости и температуры плавления были сопоставлены с экспериментальными значениями из литературных источников. Коэффициенты линейного расширения, рассчитанные в молекулярной динамике, на 10–40% ниже экспериментальных значений с меньшей погрешностью для сплавов, богатых Au. 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 функционалов GGA-PBE, как было показано в [1]. Молекулярная динамика завышает температуры плавления, в то время как меньший коэффициент теплового расширения большей для концентрации Pd эксперименту и коррелирует с увеличением температуры соответствует плавления. Такие отклонения от экспериментальных значений отражают тенденцию GGA-приближения к завышению параметров решетки и недооценке объёмного модуля упругости [2].



Рисунок 2 – (а) Низкотемпературные структуры AuPd25, AuPd50 и AuPd75 после МД+МК расчетов; (б) структуры сферических наночастиц и их экваториальные сечения при 1200 К и 20 К после расчета МД+МК Au – золотые сферы, Pd – синие сферы

Одним из наиболее важных явлений является атомное упорядочение в сплавах, которое может проявляться ниже определенной температуры фазового

перехода. С помощью гибридных расчётов молекулярной динамики и перестановок атомов методом Монте-Карло было исследовано упорядочение в сплавах Pd-Au с различной концентрацией. Низкотемпературные структуры AuPd25, AuPd50 и AuPd75 после МД+МК расчетов представляют собой структуры D0₂₂, CH и L1₂, как показано на рисунке 2 (а). Этот результат согласуется с ранее полученными теоретическими предсказаниями с использованием методов кластерного расширения [3].

Упорядочение и распределение атомов в сферических наночастицах диаметром ~ 4 нм изучалось тем же способом. На рисунке 2 (б) 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 HЧ AuPd50 атомное распределение Au и Pd по объему равномерно при 1200 К, а при понижении температуры атомы Au стремятся к поверхности HЧ. В AuPd75 уже при 1200 К атомы Au находятся ближе к поверхности HЧ.

В разделе 3.2 работы описано исследование активных центров адсорбции молекул СО на наночастицах металлов. В части 3.2.1 данного раздела машинное обучение было применено для предсказания энергии адсорбции СО на НЧ Рd. Результаты предсказания энергии связи различными методами машинного обучения приведены в таблице 1. В качестве дескриптора структуры использовалась функция радиального распределения атомов (RDF) на расстоянии 0–7 Å от атома С в СО.

Наилучшее качество было достигнуто с помощью метода опорных векторов (SVM), для которого ошибка аппроксимации оказалась равна 0.08 эВ. Это сопоставимо с ошибкой расчетов энергий связи теорией функционала электронной плотности [4]. Несколько менее эффективными для предсказания энергии оказались ансамблевые методы. Наихудшее качество предсказания продемонстрировали методы гребневой регрессии и Lasso, что может быть связано со сложной зависимостью энергии связи от выбранных структурных дескрипторов. Для предсказания энергии были также применены и другие дескрипторы структуры – такие как расстояние от С до атома Pd, координационное число (CN) атома C, обобщённое координационное число (GCN) CO, функции углового распределения (ADF) Pd-C-Pd и Pd-C-O, матрица Кулона. Результаты сравнения различных комбинаций дескрипторов и алгоритмов приведены на рисунке 3.

Таблица 1 – Сравнение использованных алгоритмов машинного обучения с точки зрения их эффективности для предсказания энергии связи по функции радиального распределения атомов

Алгоритм	MSE, эB	R ²
Гребневая регрессия	0.28	0.31
Дерево решений	0.27	0.33
Lasso	0.26	0.36
AdaBoost	0.16	0.60
XGBoost	0.15	0.64
Градиентный бустинг	0.14	0.64
Случайный лес	0.14	0.65
Extra trees	0.13	0.68
SVM	0.08	0.81

Мы пришли к выводу, что расстояние Pd-C – это неэффективный дескриптор. CN и GCN не могут быть непосредственно использованы в качестве дескрипторов сами по себе. Наилучшее качество аппроксимации дают функции радиального распределения и их комбинация с функциями углового распределения. Среди различных методов машинного обучения наилучшее качество прогноза обеспечили SVM и ансамблевые методы. Пространство структурных параметров исследовалось методом адаптивного семплирования. Как показано на рисунке 4, для достижения ошибки 0.3 эВ требуется, как минимум, вдвое меньший по размеру обучающий набор по сравнению с случайным семплированием. Разработанный подход позволил с наилучшей

точностью предсказать энергию связи, используя в качестве дескриптора RDF: MSE 0.08 эB, R² 0.81 с помощью алгоритма SVM.



Рисунок 3 – Сравнение качества предсказания энергии связи при

использовании различных дескрипторов и методов машинного обучения



Рисунок 4 – Сравнение качества предсказания энергии связи алгоритмом SVM в зависимости от размера обучающего набора для адаптивного и случайного метода построения выборки

В части 3.2.2 данного раздела проведено исследование зависимости энергии адсорбции и частот колебания СО на биметаллических НЧ PtSn. В первую очередь необходимо было определить, какие НЧ более устойчивые. Среди рассмотренных моделей расчёты энергии связи на атом показали, что наиболее стабильными являются НЧ типа оболочка-ядро, в которых олово находится на поверхности.

Другим важным вопросом является влияние Sn на адсорбцию молекул CO. Для того, чтобы ответить на это вопрос, один атом платины был заменён на Sn в кластере Pt_{55} на различных расстояниях от Pt, на которой адсорбирована CO. Длины связей Pt-C, C-O, энергия адсорбции (E_{ads}) и частота колебания молекулы CO в зависимости от расстояния Pt-Sn приведены в таблице 3. В экспериментальных ИК-спектрах [5] наблюдается снижение частоты колебаний CO на образцах Pt-Sn в сравнении с чистой Pt. Можно предположить, что в синтезированных HЧ Sn находится в первой координационной сфере Pt.

Таблица 3 – Длины связей Pt-C, C-O, энергия адсорбции (E_{ads}) и частота колебаний CO на атоме платины в зависимости от расстояния до расположения примесного атома олова Pt-Sn

Pt-Sn, Å	Pt-C, Å	C-O, Å	E _{ads} , эВ	$v_{\rm CO},{\rm cm}^{-1}$
3.02	1.82	1.17	-2.10	2011
3.35	1.81	1.17	-2.08	2026
3.98	1.81	1.17	-2.25	2028

Изучая адсорбцию молекул СО на различных структурных моделях НЧ PtSn, было обнаружено, что энергия адсорбции молекулы не коррелирует с координационным числом атома углерода молекулы СО. С другой стороны, было установлено, что частоты колебаний СО зависят от координации молекулы. Самая высокая частота у линейных карбонилов, ниже идут мостиковые карбонилы, затем более высоко-координированные карбонилы. Кроме того, введение атомов Sn в кластер платины может приводить к сдвигам частоты колебаний СО до -50 см⁻¹.

В разделе 3.3 продемонстрирован анализ наноразмерных металлических плёнок с помощью молекулярной динамики и машинного обучения. В части 3.3.1 данного раздела показана методика расчётов механических свойств с помощью молекулярной динамики с использованием потенциала ReaxFF методом наноиндентирования. Моделирование взаимодействия наноиндентора с поверхностью проводилось для четырех пленок с различной степенью кристалличности. Для инициирования дефектов исходная пленка с ГЦК структурой нагревалась до температур 300, 2000, 2250 и 2500 К в течение 30 пс (далее образцы 1, 2, 3, 4). Затем она резко охлаждалась, и полученная структура оптимизировалась методом градиентного спуска.

Для моделирования индентирования использовался индентор в виде абсолютно твёрдого шара, который погружается в исследуемый образец, при этом измеряется сила, действующая на индентор. График этой силы от глубины погружения представляет собой кривую нагрузки-разгрузки. Кривые нагрузкиразгрузки представлены на рисунке 5.



Рисунок 5 – Кривые нагрузки-разгрузки для образцов 1-4

Кривые нагрузки испытывают разрывы. С помощью анализа параметра центросимметрии, рассчитанному по уравнению Кельхнера, было установлено, что в этих точках на поверхности образуется трещина, и часть материала выдавливается на поверхность. Максимальная нагрузка, которую показали пленки 2 и 3, составляет порядка 110 нН, в то время как для пленки 4 - 17 нН. Отметим, что для образцов 1-3 заметное увеличение нагрузки начинается при глубине проникновения $h_i \sim 0.2-0.5$ Å, тогда как пленка 4 практически не оказывает сопротивления индентору на этой глубине, а величина нагрузки заметно возрастает начиная с глубины порядка 3.9 Å. Этот факт можно объяснить тем, что поверхностная плотность образца 4 заметно ниже из-за значительного беспорядка, и по мере проникновения индентора на первые несколько ангстрем верхние слои становятся более компактными, и заметного отклика не наблюдается.

Кривые разгрузки для всех образцов, соответствующие движению индентора наверх от образца, не возвращались в начальную точку кривых нагружения, что свидетельствует о необратимой пластической деформации в образцах. 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. Значения для h_i , h_f и d приведены в таблице 4. Минимальная глубина кратера наблюдалась в образце 4, что говорит о его большей пластичности по сравнению с образцами 1-3, которые частично сохранили свою кристаллическую структуру, а наличие точечных дефектов может препятствовать развитию глубоких дислокаций при движении индентора в образце.

Плёнка №	h_i , Å	h_f , Å	<i>d</i> , Å	<i>Е</i> , 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

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

Модуль Юнга Е рассчитывался из кривых наноиндентирования по методу Оливера-Фарра. Он уменьшается с 343 ГПа 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 хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными для некристаллических структур кобальта [6].

В части 3.3.2 данного раздела рассмотрен альтернативный метод предсказания механических свойств различных покрытий, основанный на анализе данных и машинном обучении. С помощью анализа 281 эксперимента, полученного из 48 публикаций, методами машинного обучения были найдены наиболее важные параметры синтеза, влияющие на результирующие свойства покрытий.



Рисунок 6 – Тепловая карта качества аппроксимации (R² -коэффициент детерминации) для предсказания твердости по парам дескрипторов

На рисунке 6 представлена двумерная визуализация этих результатов. Ячейки с темным цветом указывают на низкое качество аппроксимации для данной пары дескрипторов. Столбцы и строки, относящиеся к напряжению смещения и расстоянию от катода до подложки, содержат больше ячеек с высокими значениями $R^2 = 0.8$.

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 7 визуализируют предсказанную твердость как функцию двух дескрипторов эксперимента при фиксации значений всех остальных дескрипторов. На основании литературных данных алгоритм предсказывает твердость выше 25 ГПа для процесса магнетронного распыления, в котором расстояние между катодом и образцом равно 8 см, напряжения смещения выше 100 В и температура 250 °C. Предсказанные области могут быть подложки выше выбраны пробном экспериментаторами при синтезе для сокращения времени оптимизации параметров синтеза.





В разделе 3.4 описано применение спектроскопии рентгеновского поглощения для исследования зарядового состояния Cu в катализаторе Cu/CeO₂ и её роли в механизме окисления CO. На рисунке 8 (а) представлены спектры поглощения за K краем Cu в различной атмосфере и их сравнение с реперным образцами. Анализ данных свидетельствует о том, что медь в катализаторе, прокаленном при 300 °C в 4% O₂ в аргоне, находится в состоянии Cu²⁺, а при выдержке катализатора в 1% CO в аргоне, медь находится преимущественно в состоянии Cu⁺ с неидеальной линейной координацией кислорода.

Также были проведены эксперименты в нестационарной газовой атмосфере, в которых с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения с временным разрешением 0.5 с измерялась концентрация Cu⁺, а продукты реакции анализировались с помощью масс-спектрометра.





80 °С в сравнении с эталонами; (б) конверсия СО и концентрация Си⁺ в катализаторе при 60 °С во время переключений между 1% СО в аргоне (120 с) и 1% СО + 4% О₂ в аргоне (60 с)

Такой подход позволяет соотнести скорость окисления СО до СО₂ и изменение зарядового состояния меди в катализаторе. Катализатор предварительно выдерживался в течение 2100 с в 1% СО и 4% О₂ в аргоне, затем на 120 с отключалась подача кислорода, после чего на 60 с подача возобновлялась. Таким образом, длительность одного цикла составляла 180 с. Эксперименты были проведены для нескольких температур ниже 90 °C. Как

видно из рисунка 8 (б), изменение зарядового состояния меди происходит одновременно с изменением конверсии СО в углекислый газ. Из полученных данных были рассчитаны скорости образования CO₂ в стационарном режиме перед проведением экспериментов по переключению газовой смеси. По последнему циклу была рассчитана скорость образования CO₂ в момент сразу перед отключением подачи O₂ и сразу после отключения. Было показано, что скорость формирования CO₂ сразу после отключения кислорода в 1.5 раза выше скорости в стационарном режиме. Это говорит о том, что в отсутствии внешнего источника кислорода окисление СО продолжается за счёт промежуточных, адсорбированных рядом с активными центрами, форм кислорода.

В заключении приведены основные результаты и выводы работы:

1. Был разработан потенциал типа ReaxFF для систем AuPd, аппроксимирующий энергию связи атомов в периодических и наноразмерных сплавах с плотным упорядочением с величиной ошибки 0.005 эВ/атом по сравнению с валидационном набором.

2. С полученным потенциалом исследовано упорядочение в сплавах AuPd с 25%, 50% и 75% Pd. AuPd25 претерпевает фазовый переход от кубической к тетрагональной структуре D0₂₂, AuPd50 – к тетрагональной CH, а AuPd75 – к кубической L1₂.

3. Для наночастиц AuPd было показано, что при температуре выше температуры заморозки перестановок атомы золота диффундируют в сторону поверхности наночастицы.

4. Методы машинного обучения были применены для задачи аппроксимации энергии адсорбции молекул СО на поверхности наночастиц Pd. Среди различных методов машинного обучения наилучшее качество прогнозирования обеспечил метод опорных векторов и ансамблевые методы.

5. Было исследовано влияние дескрипторов структуры на качество предсказания энергии адсорбции. Функции радиального распределения показали свою эффективность в качестве структурного дескриптора.

6. Метод опорных векторов с функциями радиального распределения в качестве дескриптора дал наилучшее качество предсказания энергии с ошибкой MSE менее 0.08 эВ.

7. В работе исследована локальная атомная структура моно- и биметаллических наночастиц Pt и PtSn с молекулами CO. Результаты показали, что присутствие Sn в окружении Pt снижает частоты колебания молекул CO на кластере Pt. Было обнаружено, что энергетически выгодная конфигурация биметаллических наночастиц состоит из атомов платины в ядре и атомов олова на поверхности.

8. Была разработана численная процедура для исследования твёрдости металлических плёнок разной кристалличности методом наноиндентирования с использованием молекулярной динамики. Результаты моделирования показали, что разрывы в кривых нагрузки связаны с образованием трещин. С помощью данного метода были рассчитаны глубина неупругой деформации и модуль Юнга.

9. С помощью анализа литературы была собрана база экспериментов по магнетронному напылению плёнок нитрида титана, состоящая из 281 эксперимента. В результате анализа базы алгоритмами машинного обучения были выявлены наиболее важные параметры магнетронной установки, влияющие на стабильность и локальную атомную структуру плёнок.

10. С помощью спектроскопии рентгеновского поглощения с временным разрешением была изучена локальная атомная структура каталитических центров меди на поверхности диоксида церия в ходе реакции окисления угарного газа. Результаты количественного анализа спектральных данных и конверсии реакции показали, что после отключения подачи кислорода окисление СО происходит благодаря промежуточным формам кислорода, адсорбированным рядом с активными центрами катализатора.

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. – T. 35. – № 6. – C.
065901.

A2. Adsorption Sites on Pd Nanoparticles Unraveled by Machine-Learning Potential with Adaptive Sampling / A. Tereshchenko, D. Pashkov, A. Guda [et al.] // Molecules. $-2022. - Vol. 27. - N_{\odot} 2. - P. 357.$

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. – N_{2} 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. - No 3. - P. 440-446.

А7. 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.

А8. 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 цитируемой литературы

1. Haas P., Tran F., Blaha P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals // Phys. Rev. B. – 2009. – T. 79.

2. 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.

3. 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.

4. Gasper R., Shi H., Ramasubramaniam 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, N 10. – C. 5612-5619.

5. 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, No 62. - C. 8590-2.

6. 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.