

第一原理 AI 化-最佳 SAA 催化劑吸附能預測

組長：高睿成

組員：陳冠儒、蔡沂華

1. Introduction

開發可再生能源為現今全球科學家急迫面臨的問題，其中，利用催化反應進行分子轉化為有效的手段之一。常見的催化反應的種類分為 HER (Hydrogen Evolution Reaction), OER (Oxygen Evolution Reaction), ORR (Oxygen Reduction Reaction), NRR (Nitrogen Reduction Reaction), CO₂RR (CO₂ Reduction Reaction) (圖 1)等。上述的催化反應大致可分為二步驟進行，反應的產量與速率取決於反應物、中間產物，以及最終產物在催化劑上的吸附能，因此，吸附能成為決定催化反應中極其重要的指標之一。若吸附能太弱，則反應物無法吸附在催化劑表面而抑制第一階段反應；若吸附能太強，則產物則無法進行脫附，抑制了第二階段反應。

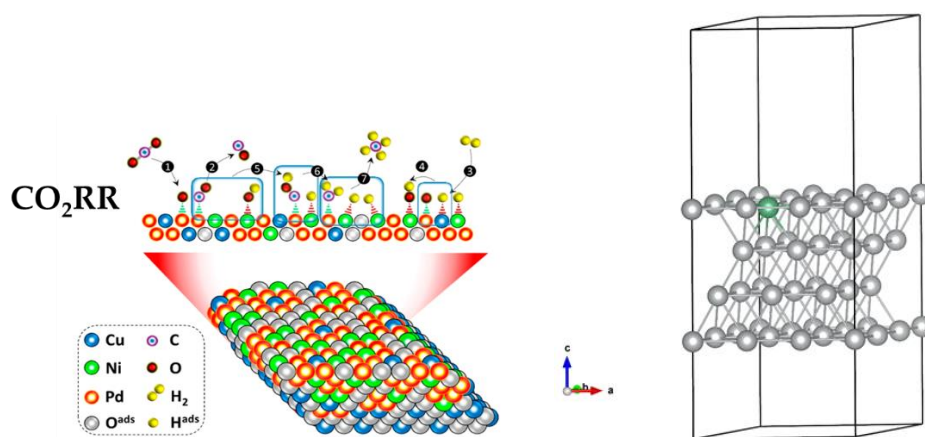


圖 1. (左)CO₂RR 反應示意圖[1], 圖 2. (右)Ag₃₅Nb₁ SAA 原子模型圖

催化劑與反應物的狀態密度(Density of states, DOS)貢獻了兩者間主要的吸附能，透過軌域混成作用，電子轉移等一系列複雜步驟，將形成鍵結態(Bonding state)與反鍵態(Anti-bonding state)，兩者間的化學作用在吸附能中佔據主導地位。此外，NAG (Newns-Anderson-Grimley)模型[2-4]為描述 DOS 作用的有效理論模型，並能以 DOS 推導出催化劑與吸附物間的吸附能。如此，我們能夠肯定 DOS 與吸附能間的關係為強烈且直接的。

在稀薄固體溶液中，存在一種名為單原子合金(Single Atom Alloy, SAA)[5]的雙金屬系統(圖 2)，此合金的特點在於，由客體原子與主體原子間具有微弱的波函數混和，令客體元素形成具有尖銳形狀且狹窄的 d 軌域能態(d-band)分布。由 Nørskov 等人提出的 d-band center theory[6-9]指出，當金屬表面的 d-band 形狀越狹窄尖銳，與吸附物間越能形成強烈的化學吸附作用(圖 3)。因此，擁有此一優秀特性的 SAA 成為近年來炙手可熱的催化劑選項之一。

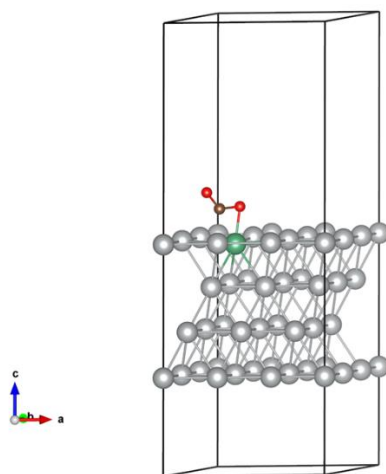


圖 3. 二氧化碳吸附於 $\text{Ag}_{35}\text{Nb}_1$ SAA 之原子模型

由於 SAA 中主體元素與客體元素的種類組合、與吸附物的種類組合，以及元素混和比例的不同，實驗與理論計算上皆因其龐大的組合數量與成本難以一一發掘有效的催化劑。因此，本 project 將透過 Machine learning 結合第一原理之密度泛函理論(Density Functional Theory, DFT)計算，學習不同種類元素組合之 SAA 與各類表面催化反應中反應物之 DOS 與吸附能，以精準預測材料之吸附行為，期望實現物理引擎 AI 化，將能節省大量的計算與實驗成本。

2. Process

2.1 training set

本次 project 所使用的計算軟體為第一原理套件 VASP，建置的原子模型為具有 4 層原子層之 FCC (111)金屬表面模型，如圖 2 所示。進行計算時選擇的泛函為 GGA-PBE 方法，截斷動能為 480 eV，每組模型皆使用 $6 \times 6 \times 1$ k-points。我們所選擇的主體元素為 Ag, Au, and Cu 三種，客體元素為 20 種具 d-band 之過渡金屬元素，而吸附物則選擇常見催化反應之反應物與產物[5,10-14]，共計 16 種，本次研究之客體元素與吸附物種類列於表 1 與表 2。因此，一共將產生 960 組資料。

Ti	V	Cr	Mn	Fe
Co	Ni	Zr	Nb	Mo
Ru	Rh	Pd	Hf	Ta
W	Re	Os	Ir	Pt

表 1. 客體元素種類

H	H₂	OH	H₂O	O
O₂	OOH	C	CO₂	CO
CH₃	COH	CHO	N	N₂
NH₃				

表 2. 吸附物種類

本次 project 所使用的 input data 為吸附物與 SAA 之 DOS。此外，我們一共選取金屬表面之客體原子以及周圍鄰近 8 顆原子(圖 4)之 PDOS (Partial Density of States)和吸附物本身的 PDOS，並將 DOS 分裂為 s, p, d orbitals 三個 channels，加上 TDOS (Total Density of States)最後共計有 41 個 features。而 output data 則為吸附物與 SAA 表面之吸附能(圖 4)。

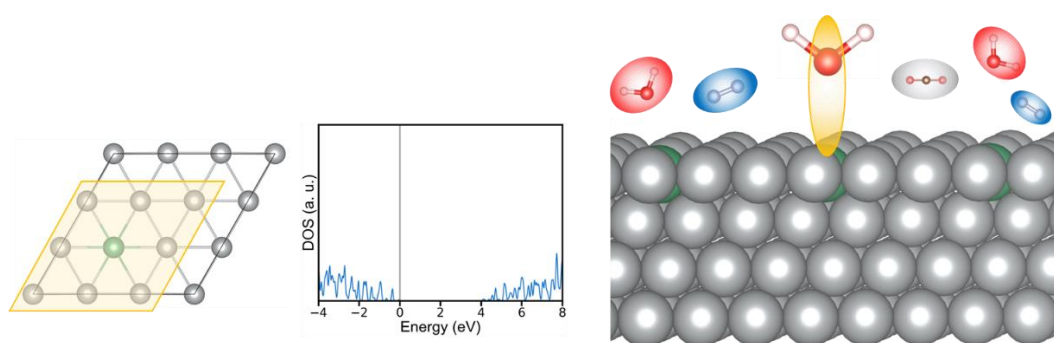


圖 4. (左)SAA 表面之選取原子，(中)DOS 示意圖，(右)吸附過程之示意圖

2.2 data post-processing

我們選取的 DOS 能量範圍為-8 至 2 eV，因發生化學吸附作用的能態主要落於費米能級附近，價帶能量太低的電子穩定不參與反應，而導帶則為空軌域，因此我們將能量範圍鎖定在 10 eV 的範圍，並利用線性插值方法將資料點統一為 750 個。

2.3 feature engineering

將資料使用 sklearn 的 StandardScaler 進行 normalization，normalize 的目標是對同一個 feature 的所有資料進行，e.g., dataset 為 (960, 750, 41)，其中 960 為資料數，750 為各 feature 的資料量，41 為 feature 數，將 dataset reshape 為 (720000, 41) 進行 StandardScaler normalization。

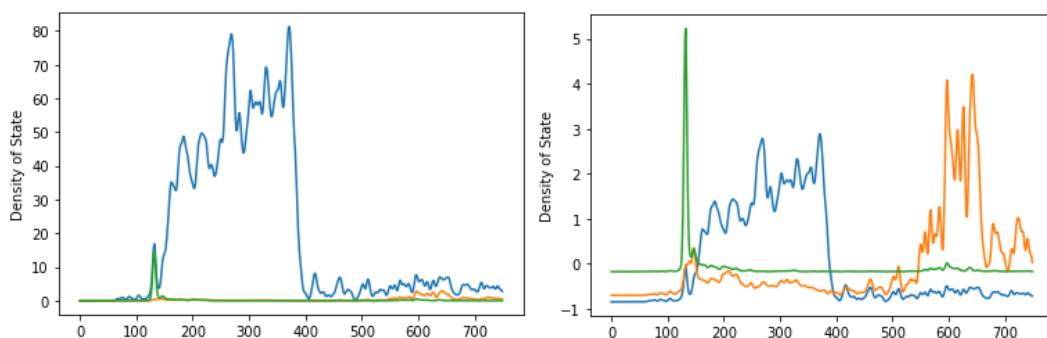


圖 5. (左) normalization 前, (右) normalization 後

※ Presentation 後經老師提醒，覺得以上 feature engineering 的方式可能是有誤的，若將各個波形之間的相對關係改變後，會失去原先所蘊含的資訊。

3. Model

3.1 DeepConvNet

DeepConvNet 是一種通用架構，不限於特定的特徵類型，所以可以很好的套用在各種的 case 上面，因此這邊我們就先利用他當作一個標準去跟其他的 model 進行比較。DeepConvNet 的缺點在於他的可訓練參數很多，對於資料量較少的 case 上較容易 overfitting，且訓練的時間也會比較久，需要對 hyperparameters 進行比較多次的 tuning，才能找到較佳的結果。圖 6 與圖 7 分別是 DeepConvNet 的參數以及神經網路結構圖。

Layer (type)	Output Shape	Param #
Conv2d-1	[-1, 25, 41, 746]	150
Conv2d-2	[-1, 25, 39, 746]	1,900
BatchNorm2d-3	[-1, 25, 39, 746]	50
ReLU-4	[-1, 25, 39, 746]	0
MaxPool2d-5	[-1, 25, 39, 373]	0
Dropout-6	[-1, 25, 39, 373]	0
Conv2d-7	[-1, 50, 39, 369]	6,300
BatchNorm2d-8	[-1, 50, 39, 369]	100
ReLU-9	[-1, 50, 39, 369]	0
MaxPool2d-10	[-1, 50, 39, 184]	0
Dropout-11	[-1, 50, 39, 184]	0
Conv2d-12	[-1, 100, 39, 180]	25,100
BatchNorm2d-13	[-1, 100, 39, 180]	200
ReLU-14	[-1, 100, 39, 180]	0
MaxPool2d-15	[-1, 100, 39, 90]	0
Dropout-16	[-1, 100, 39, 90]	0
Conv2d-17	[-1, 200, 39, 86]	100,200
BatchNorm2d-18	[-1, 200, 39, 86]	400
ReLU-19	[-1, 200, 39, 86]	0
MaxPool2d-20	[-1, 200, 39, 43]	0
Dropout-21	[-1, 200, 39, 43]	0
Flatten-22	[-1, 335400]	0
Linear-23	[-1, 1]	335,401

=====
 Total params: 469,801
 Trainable params: 469,801
 Non-trainable params: 0
 =====
 Input size (MB): 0.12
 Forward/backward pass size (MB): 94.43
 Params size (MB): 1.79
 Estimated Total Size (MB): 96.34
 =====

圖 6. DeepConvNet 參數統整

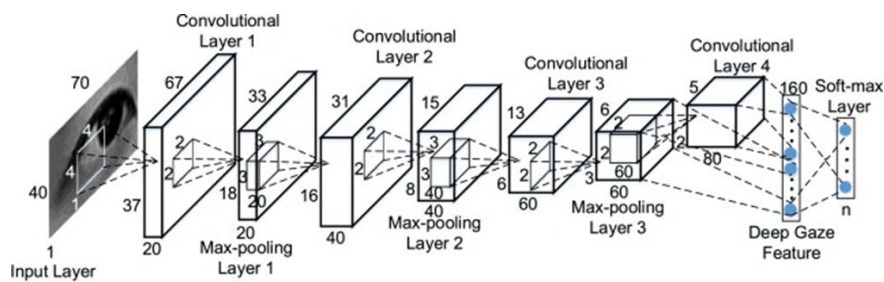


圖 7. DeepConvNet 架構圖

3.2 EEGNet

在 EEGNet 的論文[15]中提到了 EEGNet 的三個優點：

(1)可以應用於多種不同的 BCI (Brain Computer Interfaces)模式，在文獻中總共使用了四種不同的 EEGdataset 來進行測試，包含了最主要兩種 BCI 的資料種類：ERP (Event-Related Potential)和 Oscillatory，在這四種上都能達到不錯的成效，且每一個都包含不同數量的數據，使我們能夠探索 EEGNet 在各種訓練數據大小上的功效。

(2) 可以使用非常有限的數據進行訓練使用 Depthwise 和 SeparableConvolutions 來構建，讓可訓練參數大幅度減少，故只需少量的 dataset 就可以訓練起來。

(3)可以產生神經生理學上可解釋的特徵，儘管 CNN 具有強大的自動特徵提取能力，但通常會產生難以解釋的特徵。對於神經科學家來說，深入了解 CNN 衍生的神經生理現象的能力可能與實現良好的分類性能同樣重要。文獻中驗證了 EEGNet 架構在數個經過充分研究的 BCI 模式上提取神經生理學可解釋信號的能力，以表明網絡性能不是由數據中的 noise 或人工信號驅動。

我們認為 DOS 的資料呈現與 BCI 是相似的，皆以 y 軸的高低為能量波動，x 軸為資料分布，故我們認為 EEGNet 應該可以套用到我們 DOS 的問題上。

Layer (type)	Output Shape	Param #
Conv2d-1	[-1, 16, 41, 750]	816
BatchNorm2d-2	[-1, 16, 41, 750]	32
DepthwiseConv2d-3	[-1, 32, 39, 750]	96
BatchNorm2d-4	[-1, 32, 39, 750]	64
ReLU-5	[-1, 32, 39, 750]	0
AvgPool2d-6	[-1, 32, 39, 187]	0
Dropout-7	[-1, 32, 39, 187]	0
Conv2d-8	[-1, 32, 39, 187]	480
Conv2d-9	[-1, 32, 39, 187]	1,024
SeparableConv2d-10	[-1, 32, 39, 187]	0
BatchNorm2d-11	[-1, 32, 39, 187]	64
ReLU-12	[-1, 32, 39, 187]	0
AvgPool2d-13	[-1, 32, 39, 23]	0
Dropout-14	[-1, 32, 39, 23]	0
Flatten-15	[-1, 28704]	0
Linear-16	[-1, 1]	28,705

=====
 Total params: 31,281
 Trainable params: 31,281
 Non-trainable params: 0
 =====
 Input size (MB): 0.12
 Forward/backward pass size (MB): 42.05
 Params size (MB): 0.12
 Estimated Total Size (MB): 42.29
 =====

圖 8. EEGNet 參數統整

EEGNet 可以主要分成三層：Conv2D、DepthwiseConv2D、SeparableConv2D，下面將會對這三層提取的 feature 進行分析。

- Conv2D：利用時間卷積(temporal convolution)學習頻率過濾器(frequency filters)，得到的各個 feature map 對應到各特定頻率。
- DepthwiseConv2D (圖 10 上)：使用深度卷積(depthwise convolution)單獨連接到每個 feature map，以學習特定於頻率的空間過濾器(frequency-specific spatial filters)，而這裡的 depth parameter D 是表示為要每個 feature map 學習的 spatial filters 數量。DepthwiseConv2D 將 input 的各個 channel 單獨學習，一個 channel 會對應到一個($D=1$)或多個($D>1$)kernel 進行 convolution。
- SeparableConv2D (圖 10 下)：可分離卷積(separable convolution)是深度卷積與逐點卷積的組合，其中的深度卷積學習每個 feature map 的時間摘要，而最後再由逐點卷積(pointwise convolution)學習如何將 feature map 最佳的組合在一起。PointwiseConv2D 使用 1×1 kernel 增加 image 的 depth，即增加 channel 的數量。

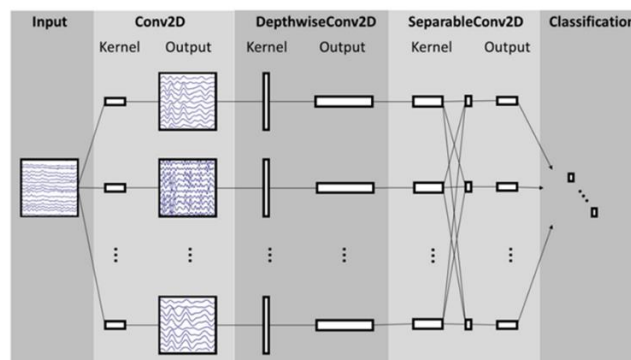


圖 9. EEGNet 架構示意圖

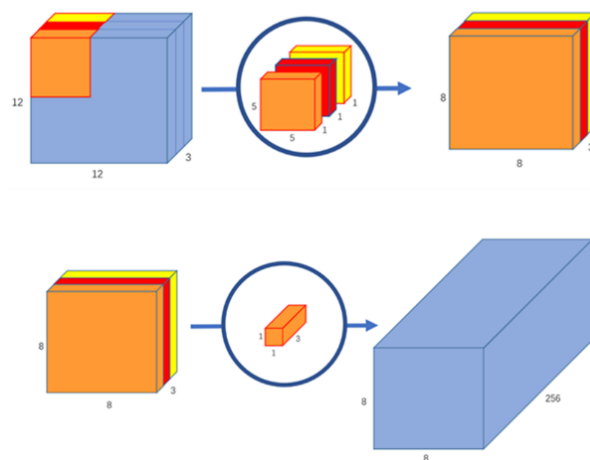


圖 10. EEGNet 特色示意圖(上) DepthwiseConv2D, (下) PointwiseConv2D

4. Results and discussion

4.1 Loss and Accuracy

我們檢驗了 DeepConvNet 與 EEGNet 兩種不同神經網路的 loss 值以 accuracy，結果如圖 11 所示。我們發現，DeepConvNet 的 loss 值有不穩定下降的現象發生，推測可能是出現了 overfitting。此外，不論是 loss 值或是 accuracy，EEGNet 的表現比 DeepConvNet 亮眼，我們認為是兩種模型訓練的參數數量的差異所導致，DeepConvNet 的訓練參數約 470000 個，而 EEGNet 則是 31000 個，後者能夠適用於訓練少量的 data 以獲得不錯的結果。

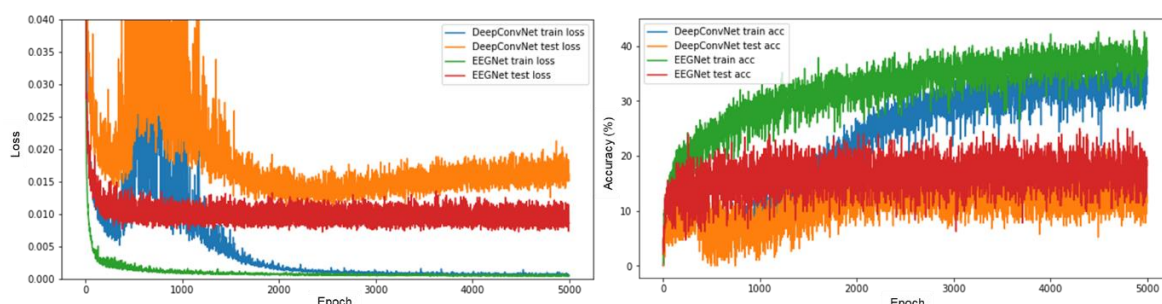


圖 11. Loss and accuracy of the DeepConvNet and EEGNet model

4.2 Adsorption energy prediction

圖 12 為使用上述兩種神經網路模型下的吸附能預測結果，以主體元素的種類為依據將 testing data 分為 3 類。我們發現 EEGNet 有較高的 Correlation，因此，在吸附能預測的表現上，EEGNet 的結果仍是優於 DeepConvNet。兩種模型的 loss, accuracy 以及 correlation 整理於表 3 中。此外，以 Au 為主體元素的 SAA 其吸附能較弱，傾向於氣體脫附，因此適合進行第二階段催化反應。相對的，以 Ag 為主體元素的 SAA 具有較強的吸附能，傾向於氣體吸附，適合進行第一階段催化反應。整體來說，這三種主體元素的吸附能分布均勻且分散，因此主體元素種類對 SAA 吸附能的影響不大，推測是源自於 Ag, Au, and Cu 元素擁有相同的價電子結構。

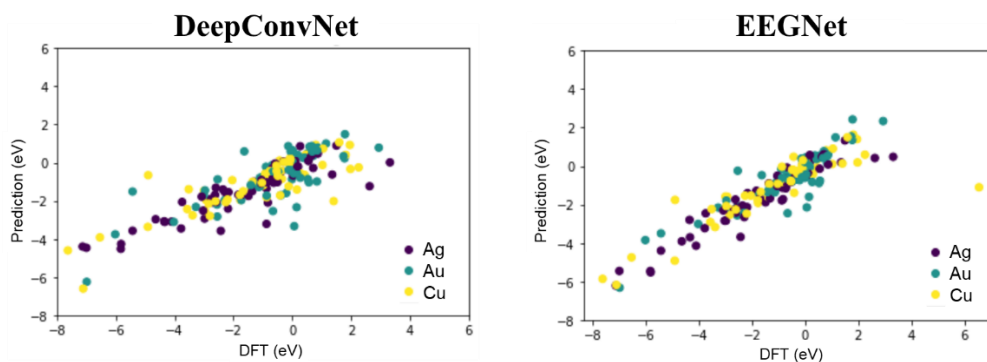


圖 12. 兩種神經網路架構下的吸附能預測結果

	DeepConvNet	EEGNet
Loss	0.008073789	0.004724495
Accuracy (%)	15.625	16.146
Correlation	0.821645	0.900632

表 3. Loss, accuracy, and correlation of DeepConvNet and EEGNet

此外，我們也依吸附物種類與 SAA 中客體元素的周期性分類進行分析，結果如圖 13 所示(EEGNet 結果)。由圖 13 可知，相較於分子吸附，單原子吸附展現了更強大的吸附能，而 EEGNet 能夠預測到這一現象，間接證明了這個模型的可靠度。而我們發現，以第六周期元素作為客體元素的 SAA 其吸附能較為薄弱，推測是由於 5f 軌域造成的 screening effect 削弱 d 軌域與吸附物間的化學吸附作用所導致。

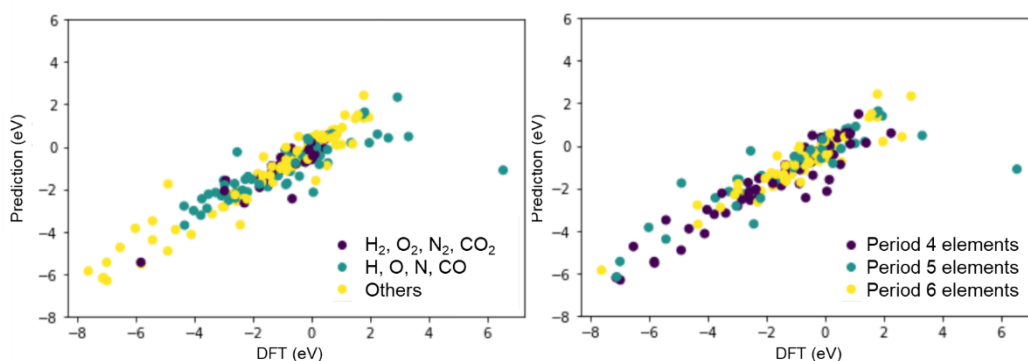


圖 13. (左)以吸附物種類與(右)SAA 客體元素周期為分類之 testing data 分布

4.3 Validation results with different training data

因 EEGNet 具有較佳的吸附能預測結果，以下的測試我們皆使用 EEGNet 作為測試的模型。我們在本次的 project 中分別進行了以下四種不同測試，以不同的 training data 作為區分。

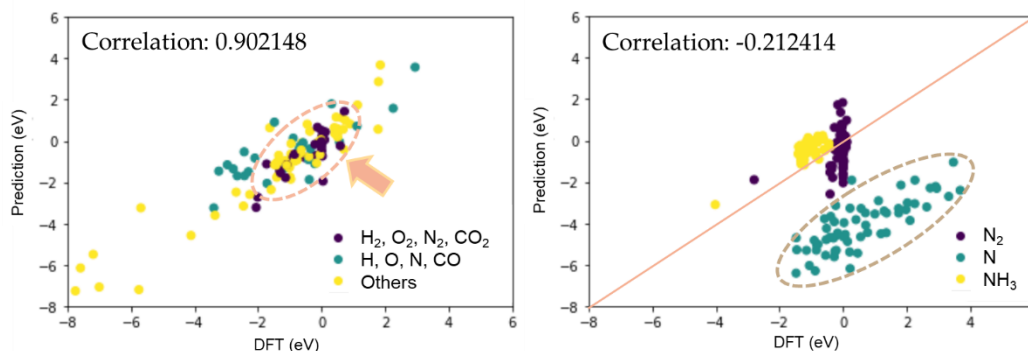


圖 14. (左)預測第六周期 SAA 吸附能結果，(右)預測含氮元素吸附物之吸附能結果

第一種測試以第四周期與第五周期元素 SAA 作為 training data 以期預測 Au-based 第六周期客體元素 SAA 的吸附能，其結果示於圖 14 (左)。與使用隨機的 SAA 吸附能作為 testing data 相比，展現了相近的 Correlation (0.902148)，因此證實了我們能夠透過 EEGNet 模型學習並預測其他周期 SAA 的吸附能，並且成功預測了雙原子分子其較弱的吸附作用(圖中箭頭所示)。另外，此結果間接暗示了 SAA 主體元素種類並非決定吸附能預測精準度的主導因素。

第二種測試預期以已知的催化反應吸附物之吸附能去預測未知的催化反應中反應物或是產物的吸附能。因此，我們將包含氮元素之相關吸附物之 SAA 吸附能作為 testing data，其餘作為 training data，結果如圖 14 (右)所示。在這項測試中，吸附能預測的相關係數相當低，僅-0.2124，而我們也發現所有的單顆氮原子吸附能顯示了約 5 eV 左右的能量位移，造成吸附能低估，我們推測是 EEGNet 模型並沒有學習到有關 2p 軌域孤電子特徵之 DOS。而圖中顯示，NH₃ 的預測結果相對準確，可能是模型有學習到 H 原子的 DOS 特徵。

d-band center 為吸附作用中起極大關鍵的描述符，若原子的 d-band center 越高，則能與吸附物產生較大的吸附能，若 d-band center 越低，則吸附作用越弱。因此，在第三與第四項測試中，我們欲分別以不同高低 d-band center 的 SAA 客體元素為分類，作為 training data 以期評估 d-band center 在 SAA 吸附能中的重要性。圖 15 為純元素之 d-band center(標示於元素符號左下角)[16]，圖中綠框為第三與第四項測試所使用的 testing data 中的 SAA 客體元素種類。我們預期以低 d-band center 之客體元素預測高 d-band center 客體元素之 SAA 的相關吸附能或是反向進行預測。

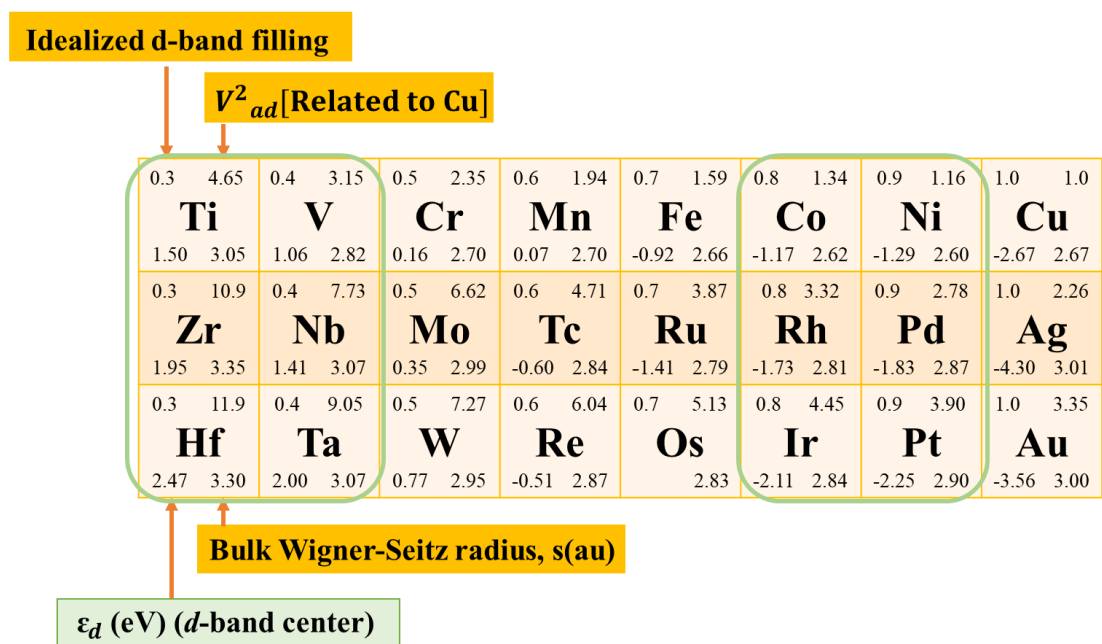


圖 15. 純元素之 d-band center[16]

圖 16 為分別以不同 d-band center 高低的客體元素 SAA 相關吸附能作為 training data 的吸附能預測結果，圖中顯示，使用高 d-band center 之客體元素的 SAA 吸附能預測具有較高的 Correlation，我們推測是在周期表中客體元素與主體元素的距離為影響因素，具有較近距離之客體元素其波函數的混合作用較強烈，因此能夠讓 EEGNet 模型充分學習 DOS 與吸附能間的關係，而兩種不同的預測精準度同時暗示了 d-band center 是吸附能預測中極其重要的描述符，建議可以在後續的研究中加入相關資訊以提升預測準確度。另外，由於我們參考的 d-band center 數值為純元素金屬的資料，因此與 SAA 中的客體元素 d-band center 仍有段差距，可能是 Correlation 不高的原因之一。

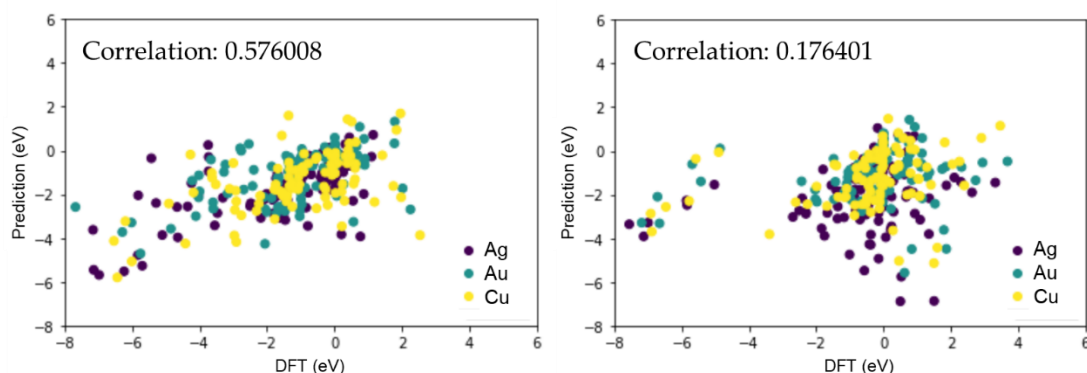


圖 16. (左)高 d-band center，(右)低 d-band center 客體元素 SAA 之吸附能預測結果(預測結果以主體元素種類為分類依據)

此外，圖 17 為以吸附物種類為分類的高 d-band center 與低 d-band center 客體元素 SAA 的吸附能預測結果。我們發現，以高 d-band center 客體元素 SAA 為 testing data 時，能夠預測到解離吸附的現象，此現象同時也會出現在純元素金屬表面的吸附行為。另外，即使預測 d-band center 客體元素 SAA 的 correlation 較低，仍能預測出雙原子分子的微弱化學吸附作用。

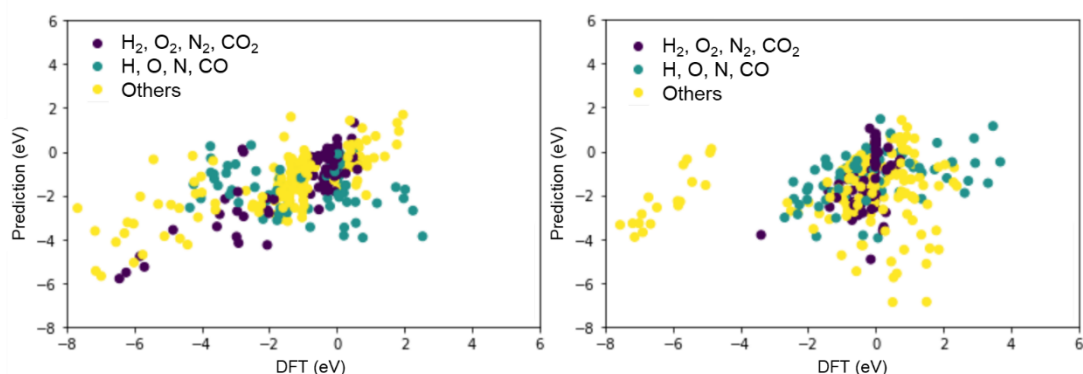


圖 17. (左)高 d-band center，(右)低 d-band center 客體元素 SAA 之吸附能預測結果(預測結果以吸附物種類為分類依據)

5. Conclusion

在本 project 中，我們以兩種神經網路結構作為訓練的模型，經由測試結果，EEGNet 相較於 DeepConvNet 擁有較高的 correlation，我們推測是由於 EEGNet 訓練的參數數量較少，因此可以適用於少量的訓練資料集。我們以催化劑以及吸附物的 DOS 預測他們的吸附能並且得到不錯的結果，同時能夠準確預測到雙原子弱吸附、解離吸附、單原子強吸附等現象，並能預測出不同周期元素的 SAA 吸附能。此外，我們透過不同的 testing data 測試出 d-band center 的重要性大於吸附物種類大於 SAA 主體元素。因此，若是能夠增加 SAA 客體元素之 d-band center 作為描述符，應能提升預測的準確率。

6. Reference

- [1] *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**, 4, 14043–14058.
- [2] *Phys. Rev.*, **1961**, 124, 41–53.
- [3] *Phys. Rev.*, **1969**, 178, 1123–1135.
- [4] *Proc. Phys. Soc.*, **1967**, 90, 751–764.
- [5] *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 11897–11902
- [6] *Adv. Catal.*, **2000**, 45, 71–129.
- [7] *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 81, 2819–2822.
- [8] *Surf. Sci.*, **1995**, 343, 211–220.
- [9] *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, 10240–10246.
- [10] *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7, 3531–3543.
- [11] *Chem. Sci.*, **2019**, 10, 9165–9181.
- [12] *Energy Sci. Eng.*, **2021**, 9, 1012–1032.
- [13] *ACS Catal.*, **2020**, 10, 1754–1768
- [14] *J. Phys. Energy*, **2021**, 3, 026001.
- [15] arXiv:1611.08024.
- [16] *Adv. Catal.*, **2000**, 45, 71–129.