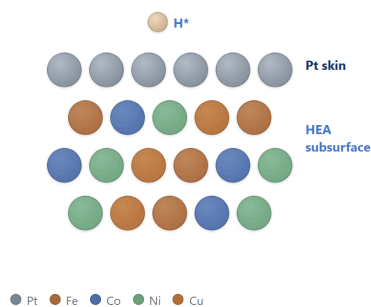


# Subsurface Control of Active-Site Distributions in Pt-Skin HEA Electrocatalysts

From single active sites to engineered active-site populations  
— tuning H adsorption through the buried composition



**Chen-Cheng Liao (廖振成)**

Department of Chemistry, Fu Jen Catholic University, New Taipei City, Taiwan  
DFT & machine learning · 165804@mail.fju.edu.tw

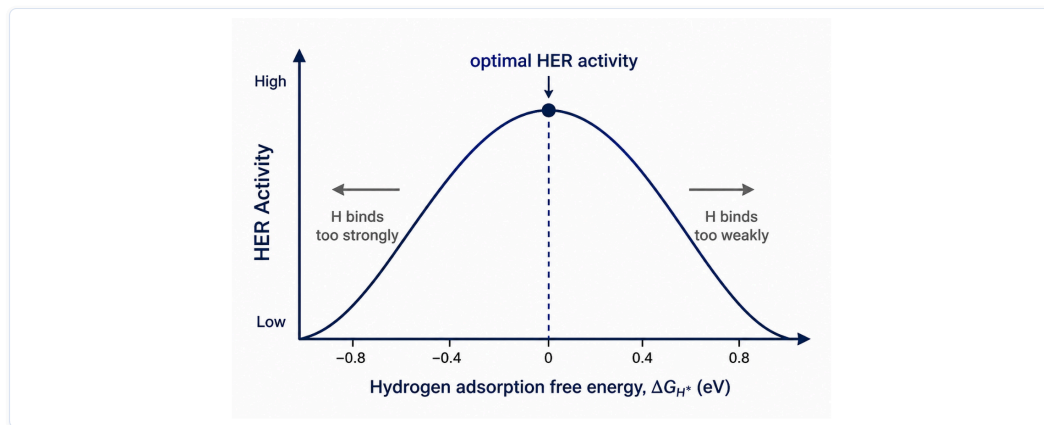
## 第 1 頁

## 封面 · Cover

今天我想說服各位一件事:在 Pt-skin 高熵合金上,催化劑設計該瞄準的,不是單一活性位點,而是一整個「活性位點族群」。我是輔仁大學化學系的廖振成。這份工作會帶大家走一條線——埋在底下的成分控制電子結構、電子結構控制吸附、吸附決定整個活性位點族群;預測,只是這套框架自然的產物。今天記得一句話就好:我們要設計的,是那群埋在底下的原子。

## 02 Platinum is the HER benchmark — but it is expensive

HER activity peaks when hydrogen binds at  $\Delta G_{H^*} \approx 0$  — right where Pt sits. But Pt is costly and scarce, so the search for cheaper, tunable catalysts continues.



KEY MESSAGE The goal: reach Pt-like H binding ( $\Delta G_{H^*} \approx 0$ ) with **far less Pt**.

02 / 29

## 第 2 頁

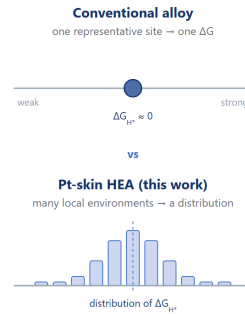
### Pt 是基準,但很貴

故事從一個很實際的矛盾開始。HER 的活性由一個量決定:吸附氫的自由能  $\Delta G_{H^*}$ ,太強太弱都不好、接近零最理想,而白金正好坐在這個最佳點上。問題是 Pt 又貴又稀有。所以真正的挑戰不是「找到好催化劑」,而是「用更少的 Pt,達到跟 Pt 一樣接近零的氫吸附」。這就是我們整個設計的起點。

### 03 From Pt-skin alloy design to active-site distributions

A short funnel from the literature: one descriptor → subsurface tuning → a population of local environments

- **HER activity** is commonly read from the hydrogen adsorption free energy,  $\Delta G_{H^*}$ .
- **Pt-skin alloys** keep a Pt-rich surface, while subsurface atoms tune adsorption through **ligand / strain** effects.
- In **high-entropy alloys**, the surface is not one ideal site but a **distribution of local atomic environments**.
- **This work**: how does subsurface local composition control the **population of near-optimal active sites**?



KEY MESSAGE Pt-skin HEA catalysts should be understood **statistically**: the surface holds a **population** of local active sites, and subsurface composition controls the distribution of  $\Delta G_{H^*}$ .

03 / 29

slide 3 / 29

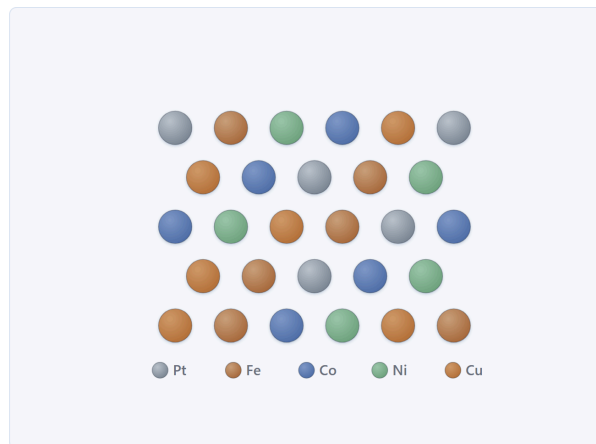
### 第 3 頁

## 文獻漏斗：從 Pt-skin 合金設計到 active-site distribution

在講細節之前，我先用一頁把文獻的脈絡收成一條線。HER 催化的設計，通常從一個描述符出發：氫吸附自由能  $\Delta G_{H^*}$ ，不能太強也不能太弱。進到 Pt-skin 合金，問題就不只是表面是 Pt——底下的次表層成分會透過 ligand effect 和 strain effect 去調控表面 Pt 的吸附。而高熵合金又讓這件事更進一步：它不是只有一種理想位點，而是一整群不同 local environment 的集合。所以這份工作真正要問的，不是單一位點的  $\Delta G_{H^*}$  是多少，而是次表層的局部成分如何決定接近最佳那一群 active site 的比例。換句話說，Pt-skin 高熵合金的活性應該用統計的角度來理解：表面是一個位點族群，而埋在底下的成分，控制著  $\Delta G_{H^*}$  的分布。

## 04 High-entropy alloys = enormous local-environment diversity

Five-plus near-equiatomic elements, randomly mixed — so no two surface sites see the same neighbourhood



**Why we care** random mixing means **every surface site sees a different local environment** — one material, a continuum of distinct binding sites.

**Five-plus principal elements**, each near-equiatomic — a vast, **tunable composition space**.

High mixing entropy keeps it a single **disordered solid solution**.

KEY MESSAGE What makes HEAs special for catalysis is **local-environment diversity** — many distinct sites in one material.

04 / 29

## 第 4 頁

### 高熵合金 = 巨大的局部環境多樣性

那替代方案是什麼?高熵合金。但今天我不打算花時間教熵——重點只有一個:高熵合金把五種以上的元素亂混在一起,於是表面上沒有兩個位點看到一樣的鄰居。它打開了一個龐大、可連續調整的成分空間。對催化來說,高熵合金真正迷人的地方,是一個材料裡就藏著無數種不同的局部環境、無數種不同的位點。

## 05 Pt-skin HEA: keep Pt's surface, tune the buried core

A pure-Pt outer layer over a mixed Fe–Co–Ni–Cu–Pt core — Pt-like chemistry on top, far less Pt and new tunability underneath



The Pt skin preserves Pt-like surface chemistry, while the buried high-entropy environment is used to **tune H adsorption**.

**KEY MESSAGE** Keep a **Pt-like surface**, let buried atoms **tune it**, and use **less Pt**.

05 / 29

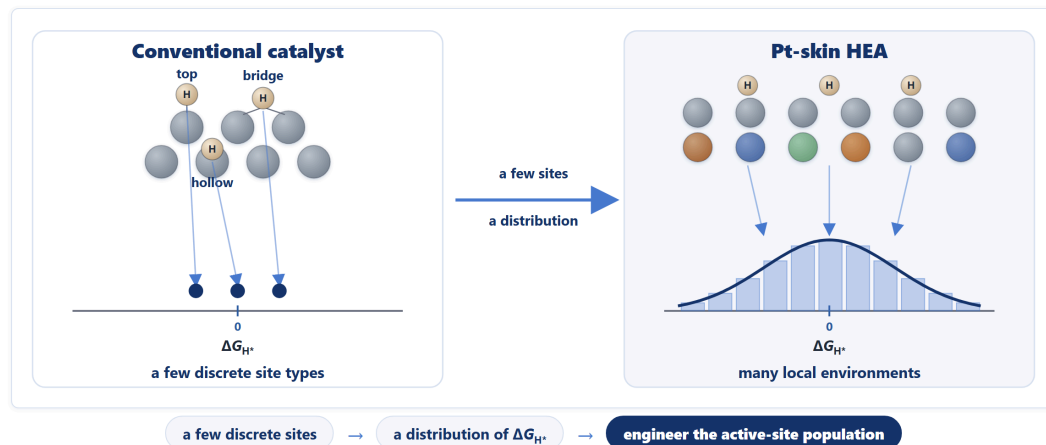
## 第 5 頁

### Pt-skin:保留表面、調控內層

那怎麼同時保留 Pt 的好、又拿到高熵合金的可調性?答案是 Pt-skin。最左邊純 Pt,表面好但貴;中間一般合金,連 Pt 的表面化學都不見了;最右邊是我們的設計——最上層全是 Pt、表面化學跟 Pt 一樣,底下卻藏著 Fe–Co–Ni–Cu–Pt 的混合。一句話:把 Pt 的表面留著,讓底下的原子去調它,而且用更少的 Pt。

## 06 HEA catalysis is not a single-site problem

Even under a pure-Pt skin, each hollow sits above a different subsurface — so adsorption becomes a distribution



KEY MESSAGE Activity is a **distribution of sites** — so the design target is the **active-site population**, not one site.

06 / 29

slide 6 / 29

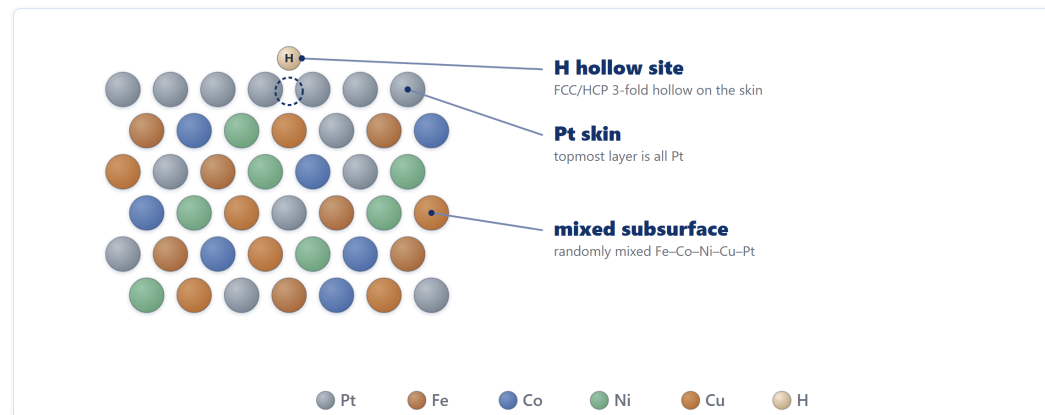
## 第 6 頁

### 不是單一位點,是位點族群

這是今天最重要的觀念轉變,請特別記住這一頁。左邊就算是均勻的傳統表面,氫的吸附位也只有 top、bridge、hollow 這幾種——幾個離散的位、每種一個明確的  $\Delta G$ 。但右邊的 Pt-skin 高熵合金,光是 hollow 這一種位,就因為底下環境每個都不一樣,而散成一整個  $\Delta G$  的分布。從幾個離散的位、到一個連續的分布、到一個要去設計的族群:從這頁開始,請把催化想成一個活性位點族群的問題,而不是某一個位點。

## 07 Pt-skin: a controlled platform for the buried effect

The adsorbate always meets a Pt-rich surface; the variation comes from the composition underneath



The Pt skin fixes the surface chemistry, while the buried Fe-Co-Ni-Cu-Pt environment tunes the local H adsorption energy.

**KEY MESSAGE** The Pt skin isolates one clean question: how does the **buried environment tune surface Pt?**

07 / 29

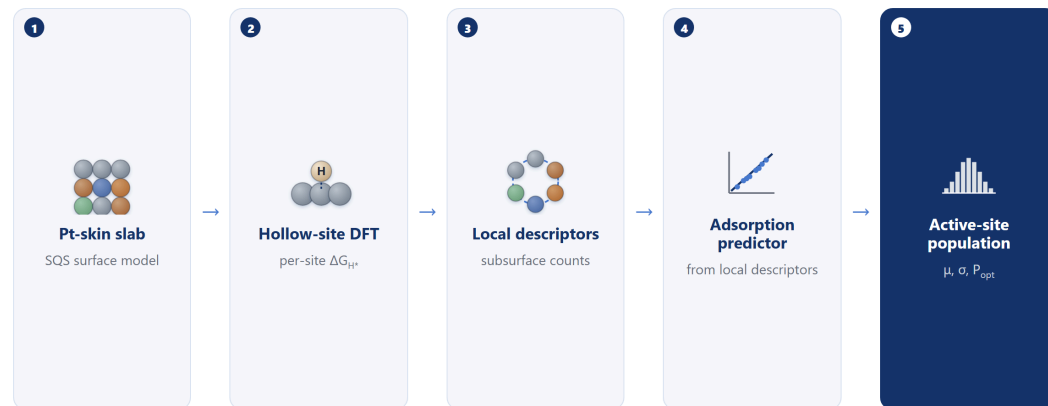
## 第 7 頁

### Pt-skin 是受控平台

要研究「底下怎麼影響表面」,Pt-skin 剛好是一個乾淨的受控平台。注意:吸附的氫永遠落在 Pt 上,表面化學被釘死了,唯一在變的是底下的成分。所以這個系統幫我們把問題隔離成一個很單純的提問——在表面不變的前提下,底下的環境怎麼調表面 Pt?這正是我們能把「埋藏效應」單獨拉出來看的原因。

## 08 The central question of this work

Can the buried composition set — and let us predict — each site's H binding, and thus the whole active-site population?



The buried environment sets each site's  $\Delta G_{H^+}$ ; the target is the resulting **active-site population** — with DFT as calibration, not a full census, kinetics, or MLP.

**KEY MESSAGE** The target is the **active-site population**; prediction is the route, and DFT is the calibration.

08 / 29

## 第 8 頁

### 核心問題:預測族群

於是核心問題就很清楚了:底下的成分,能不能決定、進而讓我們預測每個位點的氫吸附,然後拼出整個族群?如果可以,DFT 的角色就變了——它不再是把每個位點都算一遍的普查,而是少數幾個位點的校準資料。請看這條流程的終點:不是預測器,而是「活性位點族群」。預測是路,族群才是目的。

## 09 Methods overview

Fe–Co–Ni–Cu–Pt Pt-skin (111): from random structure to descriptors

- 1 SQS bulk**  
random alloy in a finite cell
- 2 Pt-skin slab**  
4×4×6 · 96 atoms · pure-Pt top
- 3 96 hollow sites**  
all FCC + HCP, 3 slabs
- 4 DFT  $\Delta G_{H^*}$**   
VASP, per site
- 5 Descriptors**  
local environment · d-band · surrogate prediction

### DFT SETTINGS

VASP · GGA-PBE  
520 eV · spin-polarized  
 $\Gamma$ -centered 3×3×1

### FREE ENERGY

$\Delta G_{H^*} = \Delta E_{ads} + 0.24 \text{ eV}$   
computational hydrogen electrode

SQS gives finite periodic slabs whose local statistics approximate a random alloy.

KEY MESSAGE A controlled **96-site hollow-site dataset** across three Pt-skin HEA surfaces.

09 / 29

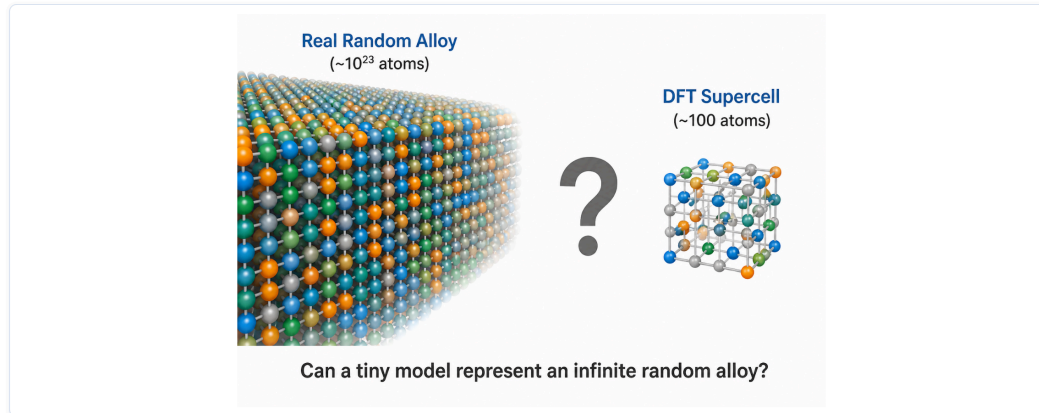
## 第 9 頁 方法總覽(精簡)

方法我講最精簡的版本。我們做 Fe–Co–Ni–Cu–Pt 的 Pt-skin (111):用 SQS 生一個統計上接近隨機的合金、切成 96 原子的 slab、頂層換純 Pt、在所有 hollow site 算  $\Delta G_{H^*}$ 、再抽局部描述符,設定是 PBE、520 eV、自旋極化。各位只要記得:這是跨三個 Pt-skin 表面、96 個 hollow site 的一份受控資料集——它是用來校準的,不是終點。

slide 9 / 29

## 10 Can a small cell represent an infinite random alloy?

A real random alloy has  $\sim 10^{23}$  atoms; DFT can treat only  $\sim 100$  — this is the gap an SQS bridges



A real random alloy is effectively infinite, but DFT can only treat  $\sim 100$  atoms — the SQS is the small cell built to **stand in for it**.

**KEY MESSAGE** An SQS lets a **~100-atom DFT cell** represent an **effectively infinite** random alloy.

10 / 29

## 第 10 頁

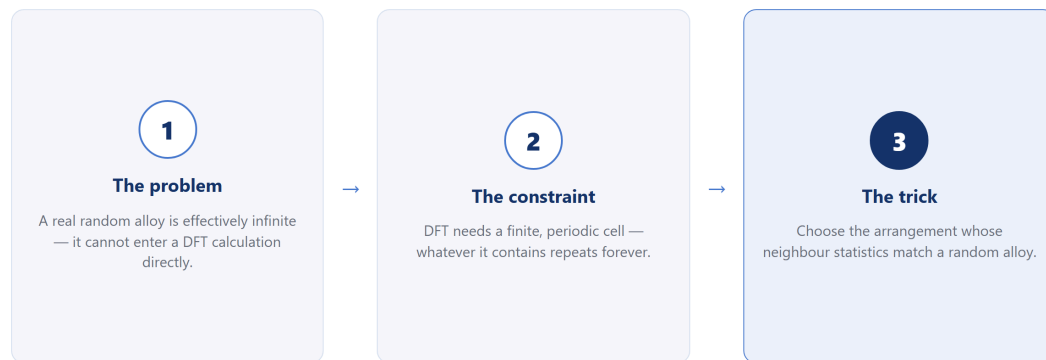
### 小胞能代表無限大隨機合金嗎？

這裡花一頁解釋我們為什麼需要 SQS。一個真正的隨機合金有大約 10 的 23 次方個原子, DFT 一次卻只能算大約一百個。左邊是真實的隨機合金, 右邊是我們算得動的超胞, 中間這個問號就是難點: 能不能用一個這麼小的胞, 代表一個幾乎無限大的隨機合金? SQS 就是來填這個鴻溝的。

## 11 What is a special quasirandom structure (SQS)?

A small periodic cell built to imitate an infinite random alloy

**An SQS reproduces the local atomic statistics of a random alloy — in a cell small enough for DFT.**



KEY MESSAGE An SQS is **statistically** random — not merely random-looking.

11 / 29

## 第 11 頁 什麼是 SQS

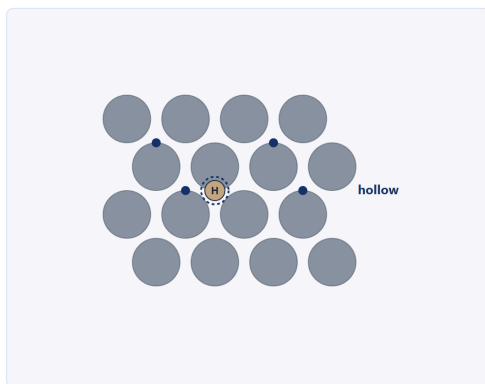
SQS 的答案很聰明:不要求胞很大,只要求它的「鄰居統計」跟隨機合金一樣。所以它的隨機是統計意義上的隨機,不是看起來亂就算數。主流程我只講到這——「我們有一個小胞,統計上等於隨機合金」;它具體怎麼被找出來,我放在最後的 backup,有興趣再看。各位只要相信:這個 96 原子的模型,統計上代表一個隨機的高熵合金。

slide 11 / 29

## 12 Our model: a Pt-skin (111) high-entropy slab

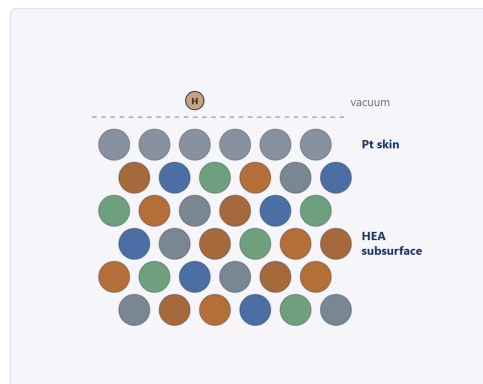
Top view and side view of the 4×4×6 slab — 96 atoms, six layers

TOP VIEW — PT SKIN (16 SURFACE PT)



4×4 surface cell · FCC + HCP 3-fold hollow sites (96 in total)

SIDE VIEW — 6 LAYERS



Pt skin on top · Fe–Co–Ni–Cu–Pt below (top 3 relaxed, bottom 3 fixed)

KEY MESSAGE A pure-Pt skin over the HEA subsurface — the surface looks like Pt; the **layers beneath do the tuning.**

12 / 29

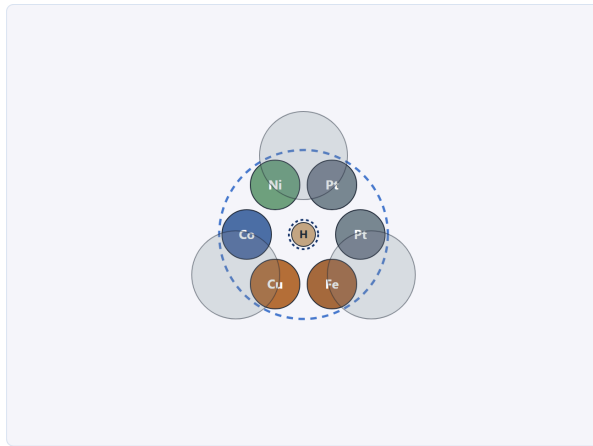
## 第 12 頁

## 我們的模型:Pt-skin (111) slab

這就是我們的模型。左邊俯視:表面 4×4、16 個 Pt 的 skin,氫吸在這些三配位 hollow site 上;右邊側視:六層,最上一層純 Pt,底下五層才是 Fe–Co–Ni–Cu–Pt 的混合,計算時放鬆上三層、固定下三層。一句話:表面看起來就是 Pt,真正在做調控的,是底下那幾層。

### 13 What we count: the 6 atoms beneath a hollow site

An x-ray view from the Pt skin into the subsurface ring



An H atom adsorbs in a **3-fold hollow site** on the Pt skin.

Make the skin transparent: directly beneath sit **6 subsurface atoms** — the local ring.

**Descriptor Is\_X** = counts in that ring → here Pt 2 · Fe 1 · Co 1 · Ni 1 · Cu 1.

KEY MESSAGE Each site's descriptor is the **element makeup of the 6 atoms under its hollow**.

13 / 29

### 第 13 頁

### 數什麼:hollow 底下六顆原子

那我們到底數什麼?把 Pt skin 想成透明的往下看:每個 hollow 正下方剛好坐著六個 subsurface 原子,這就是它的局部環。我們最主要的描述符 Is\_X,就是這六個原子裡各元素各有幾個。所以每個位點的身分證,就是它 hollow 底下那六顆原子的組成——非常簡單、可數。

## 14 The site population sits on the Sabatier optimum

$\Delta G_{H^*}$  across all 96 sites — tight and near-thermoneutral

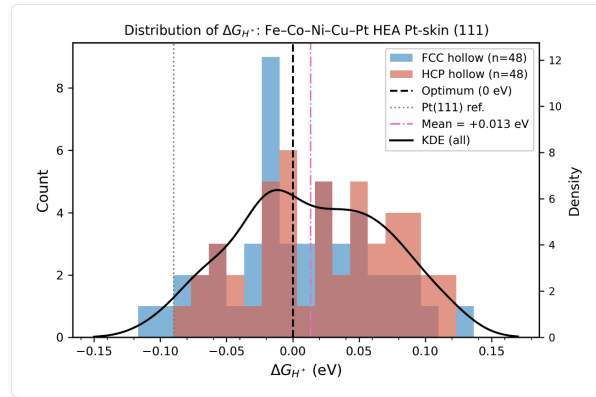


Figure 1.  $\Delta G_{H^*}$  distribution over 96 FCC + HCP hollow sites (3 SQS slabs); Pt(111) reference -0.09 eV.

KEY MESSAGE The Pt-skin HEA naturally creates a **near-optimal population** of H-binding sites.

14 / 29

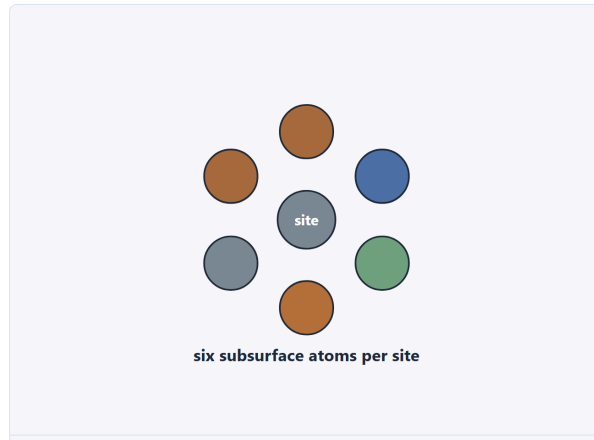
## 第 14 頁

### 位點族群落在 Sabatier 最佳點(92%)

先看結果,這也是今天第一個漂亮的數字:96 個位點裡,有 92% 的  $\Delta G_{H^*}$  絕對值「已經」落在 0.10 eV 以內。平均 +0.013 eV、幾乎熱中性,標準差只有 0.055 eV、非常窄;對照純 Pt(111) 是 -0.09 eV。換句話說,這個 Pt-skin 高熵合金,自己就長出了一整個接近最佳的位點族群。

## 15 Local descriptors are compositionally constrained

Each hollow site samples six subsurface atoms, so increasing one element necessarily decreases others



$$1s_{\text{Pt}} + 1s_{\text{Ni}} + 1s_{\text{Co}} + 1s_{\text{Fe}} + 1s_{\text{Cu}} = 6$$

Each site is described by the **six subsurface atoms** beneath it. Because the five elemental counts always sum to six, the descriptors are **not independent**.

**Caution** Raw correlations are useful, but they **mix chemical trends with compositional coupling**.

**KEY MESSAGE** Because the five counts sum to six, raw correlations are useful for screening — **not** for independent elemental interpretation.

15 / 29

## 第 15 頁

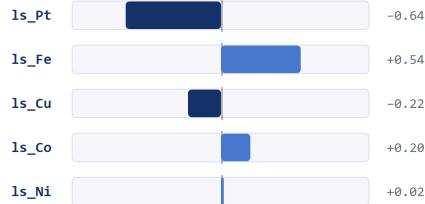
### 局部描述符受成分封閉約束

在解讀相關性之前,有一個重要的細節。每個 hollow site 是用它底下的六顆次表層原子來描述的,所以五種元素的個數永遠加起來等於六——Fe 多一個,至少就有另一種元素少一個。因為這種成分封閉,raw Pearson 相關當初步篩選很有用,但不能直接當成某個元素的獨立效應。

## 16 Raw Pearson: apparent Pt-rich and Fe-rich trends

Pt-rich environments bind H more strongly; Fe-rich environments bind H more weakly

RAW R OF EACH SUBSURFACE COUNT VS  $\Delta G_{H^+}$  (N = 96)



Pt is negatively correlated: more Pt in the local ring → more negative  $\Delta G_{H^+}$  → stronger H binding.

Fe is positively correlated: more Fe in the local ring → more positive  $\Delta G_{H^+}$  → weaker H binding.

**Caution** Apparent ranking — needs a compositional check (counts are closed, so this is not yet an independent Fe effect).

Bars left of centre = stronger H binding - right = weaker.

KEY MESSAGE Pt-rich → stronger binding, Fe-rich → weaker — but this is an **apparent ranking** that still needs a compositional check.

16 / 29

## 第 16 頁

### raw Pearson:Pt-rich / Fe-rich 趨勢

raw Pearson 給了第一個線索:局部 Pt 多的環境,氫吸附偏強;局部 Fe 多的環境,氫吸附偏弱。但因為這些 count 是封閉的,我們先不急著說這是 Fe 的獨立效應。這只是一個「表面上的排序」,下一步要做一個成分上的檢查。

## 17 Is Fe only the complement of Pt?

If the five counts sum to six, Fe-rich could simply mean Pt-poor — so we check

### Are Fe-rich sites just Pt-poor sites?

**+0.54**<sub>r</sub>

raw correlation of  $ls_{Fe}$  with  $\Delta G_{H^+}$  (weaker-binding side)

#### CHECK 1 Pt-Fe is not the strongest anti-pair.

$\text{corr}(\text{Pt}, \text{Fe}) = -0.21$ , weaker than  $\text{corr}(\text{Pt}, \text{Ni}) = -0.35$

— Fe varies largely independently of Pt.

#### CHECK 2 Fe stays positive at fixed Pt. Within

matched Pt-count groups,  $r(ls_{Fe}, \Delta G_{H^+}) = +0.60 /$

$+0.55 / +0.41$  ( $ls_{Pt} = 0 / 1 / 2$ ).

**Fe is not simply the inverse of Pt.** Fe-rich subsurface environments are meaningful **weak-binding-side descriptors**.

KEY MESSAGE Fe is **not just the complement of Pt** — it behaves as a meaningful weak-binding-side subsurface descriptor.

17 / 29

## 第 17 頁

## Fe 只是 Pt 的補集嗎?

這裡我想排除一個簡單的替代解釋。因為描述符加起來是六, Fe 多的位點也許只是 Pt 少的位點。但資料不支持這個說法: Pt 跟 Fe 甚至不是最強的反相關對, Pt-Ni 比 Pt-Fe 還反相關; 更重要的是, 當我們比較「Pt 數目相同」的位點時, Fe 跟  $\Delta G$  仍然是正相關。所以 Fe 不只是 Pt 的反面, 它是一個有意義的、偏弱鍵結端的次表層描述符。

slide 17 / 29

## 18 Replacement effects give a chemistry-readable ordering

Instead of an absolute effect per element, ask what happens when one subsurface atom is replaced by another



**KEY MESSAGE** Replacement-effect ordering **Pt > Cu > Ni > Co > Fe** within this dataset — consistent with electronegativity, interpreted as chemical intuition.

18 / 29

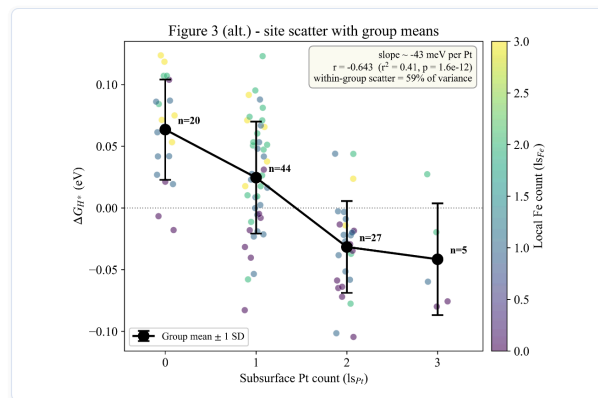
## 第 18 頁

### 取代效應給出化學可讀的排序

因為描述符是封閉的 count,更自然的解讀,不是去問每個元素的絕對效應,而是問:把一顆次表層原子換成另一種會怎樣。這個取代效應給出一個化學上好讀的趨勢:Pt 讓鍵結最強、Fe 最弱,Cu、Ni、Co 在中間;把一顆 Fe 換成 Pt,鍵結大約強 61 meV。這個趨勢跟電負度順序一致,不過我會把它當成化學上的一致性,而不是單獨的證明,而且只在這份資料集內成立。

## 19 Subsurface Pt is the dominant handle

More Pt beneath the skin → weaker H binding,  $\Delta G_{H^*}$  rising through zero



**Figure 3.**  $\Delta G_{H^*}$  vs subsurface Pt count; points coloured by local Fe count, black = group mean  $\pm$  1 SD. Trend  $r = -0.64$  ( $\approx -43$  meV per subsurface Pt).

KEY MESSAGE One countable quantity — **subsurface Pt** — predicts which way H binding moves.

19 / 29

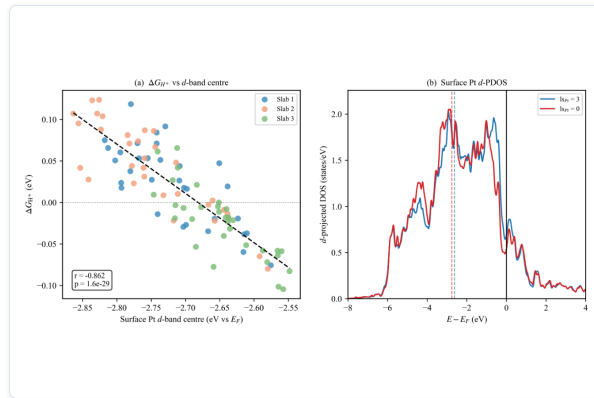
## 第 19 頁

### subsurface Pt 是主導旋鈕

在這個排序裡,最主導的單一旋鈕,就是 subsurface Pt 的數量。橫軸是底下 Pt 個數、縱軸  $\Delta G_{H^*}$ , 相關  $-0.64$ 、大約每多一個 Pt 變化  $-43$  meV; 底下 Pt 從 0 到 3, 把位點一路帶過零點。但注意黑色的群組平均——趨勢雖明確, 組內散布還是很大, 這再次提醒我們它是一個族群。一句話: 光是底下有幾個 Pt, 就能預測氫吸附往哪走。

## 20 The electronics confirm the mechanism

A site-projected d-band-center effect, measured atom by atom



**Figure 6.** (a)  $\Delta G_{H^*}$  vs surface-Pt d-band center ( $r = -0.86$ ). (b) d-projected DOS for high vs low subsurface Pt.

**KEY MESSAGE** The descriptor is not a fit — it is the **d-band center** doing the work.

20 / 29

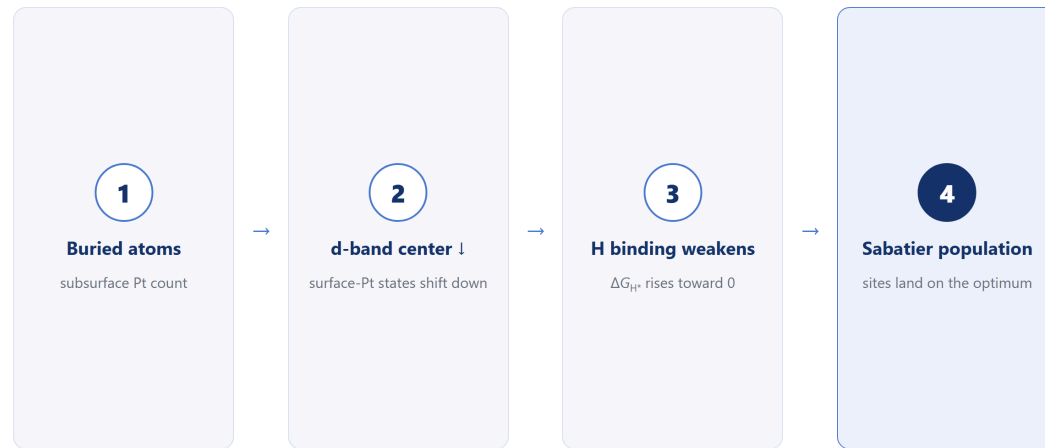
## 第 20 頁

## 電子結構印證機制(d-band)

那背後的物理是什麼?是 d-band center。我們一顆一顆抽表面 Pt 的 d-band center,跟  $\Delta G_{H^*}$  的相關高達  $-0.86$ ;右邊 PDOS 也看得到,底下 Pt 多的時候,表面 Pt 的 d 態整個下移。所以 Pt 這一端的趨勢真正在背後做功的,是 d-band center;至於 Fe 端的微觀機制,還需要進一步的電子結構驗證,我會講得保守一點。

## 21 The mechanism in one line

A closed causal chain, each link independently measured



KEY MESSAGE Composition, electronics, and energetics tell **one consistent story**.

21 / 29

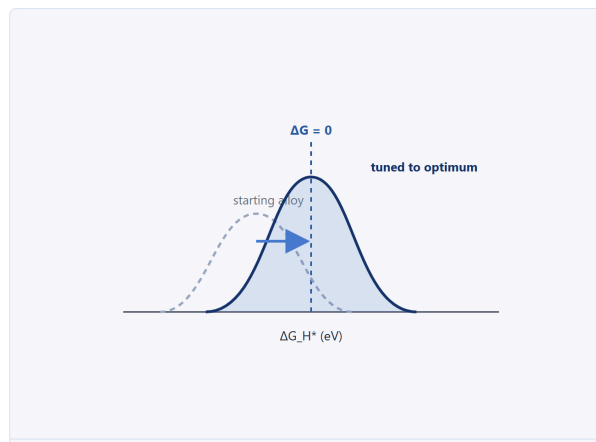
## 第 21 頁

### 一行講完機制

把 Pt 這一端的因果鏈串成一句: 底下 Pt 上升、表面 Pt 的 d-band center 下移、Pt-H 變弱、 $\Delta G_{H^*}$  往零靠近, 最後所有位點落在最佳點附近、形成族群。成分、電子、能量, 在 Pt 這一端講的是同一個一致的故事。

## 22 The conceptual advance: engineer the active-site population

Shift the whole  $\Delta G_{H^*}$  distribution — its centre and spread — with the buried composition, not one site at a time



**Tune the subsurface Pt / Cu / Ni / Co / Fe balance to slide the whole population toward  $\Delta G_{H^*} = 0$ .**

**Buried composition → electronic structure → adsorption → active-site population.**

We stop optimizing one site and start **engineering the population**; the d-band center is the transferable bridge.

**KEY MESSAGE** Move from optimizing a single active site to **engineering the active-site population** — buried composition is the handle.

22 / 29

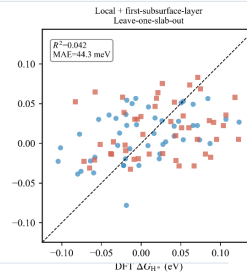
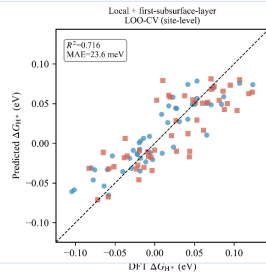
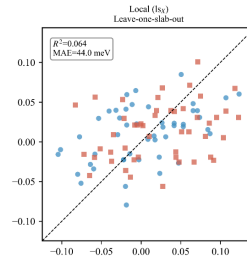
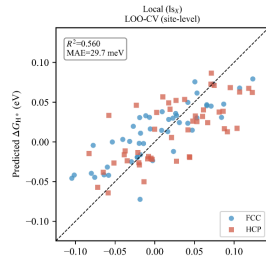
## 第 22 頁

### 觀念進展:設計位點族群

如果整場只記一頁,我希望能是這一頁——這是這份工作真正的觀念進展。設計的對象,應該是整個  $\Delta G_{H^*}$  分布,它的中心和寬度,而不是某一個位點。請把這條鏈記起來:埋藏成分 → 電子結構 → 吸附 → 活性位點族群。我們不再優化一個位點,而是開始設計整個族群,而底下的成分,就是那個旋鈕。

## 物理簡單,所以族群可預測

來看機器學習的驗證,這也順便幫我們定出這份工作的邊界。在 site-level 的 leave-one-out 下,只用幾個局部描述符,誤差大約落在 24 到 30 meV,代表描述符確實抓到了主要趨勢。但請特別看右邊那兩格:換成 leave-one-slab-out、也就是要去預測一個沒看過的 slab 時,模型幾乎崩掉。所以這裡的訊息不是「我們做出了一個 predictor」,而是:機器學習幫我們界定範圍——它適合在已取樣的 slab 裡做描述符的解讀,不能外推到沒見過的成分。這個 validation 結果也幫我們定義了這篇工作的邊界:我們不把這個模型宣稱成可以外推到新成分的成分。這個 validation 結果也幫我們定義了這篇工作的邊界:我們不把這個模型宣稱成可以外推到新成分的 predictor,它的角色是幫助我們在已取樣的 Pt-skin HEA slabs 裡,理解 local environment 如何控制  $\Delta G_{H^*}$ ,以及這些 site-level 的  $\Delta G_{H^*}$  如何形成 active-site population。所以最後我用三點總結今天的主軸。



KEY MESSAGE: ML defines the scope: local descriptors interpret  $\Delta G_{H^*}$  within sampled slabs ( $\approx 24\text{--}30$  meV, site-level) — **not** extrapolation to unseen compositions.

23 / 29

## 24 Conclusion

Subsurface control of active-site distributions in Pt-skin HEA

- 1 HEA catalysis is a population problem**  
96 Pt-skin hollow sites form a distribution of  $\Delta G_{H^*}$  values — **design the population**, not one site.
- 2 Subsurface composition controls H adsorption through the d-band**  
Within this dataset, subsurface composition modulates the Pt **d-band** and rationalizes H-binding variations.
- 3 A starting point for descriptor-guided population design**  
ML validation limits the claim to **within-sampled-slab interpretation**; broader design requires more slabs and compositions.

KEY MESSAGE HEA site heterogeneity is, at heart, a **subsurface problem** — and, within this dataset, a readable one.

24 / 29

slide 24 / 29

## 第 24 頁

### 結論 · Conclusion

最後總結三點。第一,高熵合金催化不是只看單一最佳位點,而是一個 population problem——真正要設計的是整個  $\Delta G_{H^*}$  分布,以及接近 optimal 的 active-site 比例。第二,在這個 Pt-skin HEA dataset 裡,subsurface composition 會透過 d-band 影響 H adsorption;也就是說,底下那一層原子的組成不是背景,而是一個可以調控表面 Pt 活性的 handle,在這份資料中,我們看到不同 subsurface elements 對 H binding 有不同方向的影響。第三,這個結果提供 descriptor-guided population design 的起點,但我們也很清楚,前面的 ML validation 顯示它目前還不是可以外推到新成分的 predictor;所以目前最安全的 claim 是:在已取樣的 Pt-skin HEA slabs 中,我們可以用 descriptor 來理解 local environment、 $\Delta G_{H^*}$  distribution,以及 active-site population 之間的關係。下一步才是擴大到更多 slabs 和更多 compositions,建立真正的跨成分模型。

# Thank you

Questions welcome

---

**Chen-Cheng Liao (廖振成)** · Department of Chemistry, Fu Jen Catholic University

165804@mail.fju.edu.tw · Supported by NSTC 114-2113-M-030-015-MY2

With students Peggy P. M. J. and Yu-Huan Huang (黃宇桓)

第 25 頁

## 結語 · Thank you

總結成一句話,也是我今天最想留給各位的:設計那群埋在底下的原子,而不只是表面的活性位點。埋藏成分 → 電子結構 → 吸附 → 活性位點族群,這就是 Pt-skin 高熵合金的設計框架。謝謝大家,也歡迎指教;這份工作感謝 NSTC 的支持與我的學生們。

slide 25 / 29

## Backup — how the SQS is constructed

Supporting detail for Q&A: choosing the arrangement, and the Monte-Carlo annealing that finds it.

### 第 26 頁

## Backup · SQS 怎麼建

以下是 backup, 留給 Q&A。如果有人問 SQS 到底怎麼被找出來, 我們可以翻到這裡: 怎麼挑排列、以及用蒙地卡羅退火怎麼找到它。

## 27 Choosing an SQS: match the neighbours

Same composition, different arrangement — pick the one closest to random



clustered

mismatch: **high**



partly ordered

medium



random-like

low ✓ SQS

Count each atom's neighbours: the fractions should match the bulk composition.

Minimise the mismatch — the Warren-Cowley parameter  $\alpha \rightarrow 0$  — over the nearest shells.

**Next** the following two slides show how that arrangement is actually **found**.

KEY MESSAGE The SQS is chosen by **neighbour statistics**, not by eye.

27 / 29

## 第 27 頁

### 怎麼挑 SQS(backup)

挑 SQS 的關鍵是看鄰居。同樣成分有很多排法:團簇的跟隨機差很遠,部分有序的好一點,鄰居統計最接近隨機的那個才是 SQS。我們用 Warren-Cowley 參數量化落差、讓它趨近零。重點:SQS 是用鄰居統計挑的,不是用眼睛看的。

slide 27 / 29

## 28 Finding an SQS is an optimization

Swap two atoms, re-score the neighbour statistics, keep what gets closer to random



Each swap proposes a candidate structure; the **correlation mismatch (error)** falls as the arrangement approaches a random alloy.

KEY MESSAGE An SQS is found by **minimising the mismatch** between its neighbour statistics and a true random alloy.

28 / 29

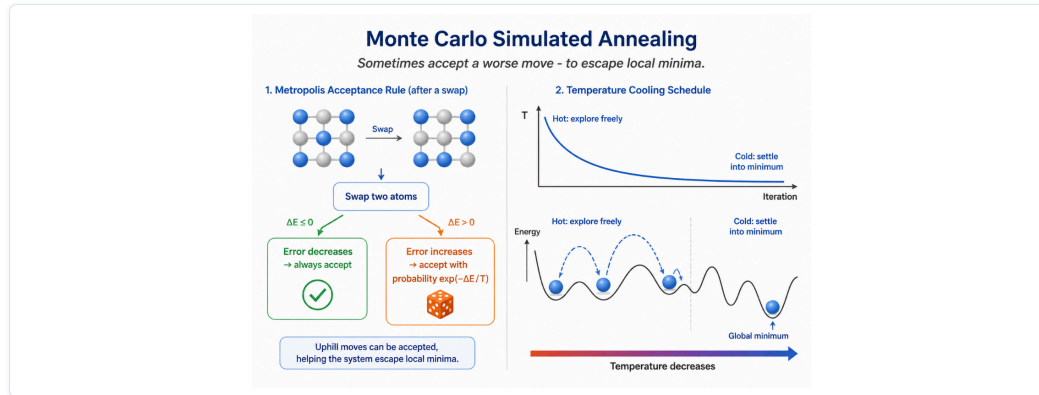
## 第 28 頁

## 找 SQS 是最佳化(backup)

而「挑」本身就是一個最佳化。隨機交換兩個原子、重算鄰居統計的誤差,變好就保留——你看誤差從 0.62、0.31 一路降到 0.12。找 SQS,就是最小化我的結構跟真隨機合金之間的統計落差。

## 29 Monte Carlo annealing finds the global best

Always accept improving swaps; accept worsening ones with probability  $\exp(-\Delta E/T)$ , cooling slowly



Simulated annealing accepts occasional **uphill moves** and lowers the "temperature" gradually, so the search escapes local minima and converges to the smallest statistical error.

**KEY MESSAGE** Annealing reaches the SQS with the **lowest correlation mismatch** — not just a nearby local minimum.

29 / 29

## 第 29 頁

## 蒙地卡羅退火(backup)

但只接受變好的交換會卡在 local minimum。所以我們用蒙地卡羅退火:變好一定接受,變差也以  $\exp(-\Delta E/T)$  的機率接受,溫度再慢慢降;這樣才能找到統計誤差全域最低的結構,而不是停在附近的小坑。這就是我們產生 SQS 的方式。