



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ



ИНСТИТУТ ПО ИНФОРМАЦИОННИ И КОМУНИКАЦИОННИ ТЕХНОЛОГИИ

СЕКЦИЯ „ИНФОРМАЦИОННИ ПРОЦЕСИ И СИСТЕМИ ЗА ВЗЕМАНЕ НА РЕШЕНИЯ“

Росен Михов Михов

МОНТЕ КАРЛО ПОДХОД ЗА ОПТИМИЗАЦИЯ НА БИМЕТАЛНИ НАНОСТРУКТУРИ

ДИСЕРТАЦИЯ

за присъждане на образователна и научна степен „Доктор“

Професионално направление: 4.6. „Информатика и компютърни науки“

Докторска програма „Информатика“

научен ръководител

проф. д-р Леонид Кирилов

София, 2025

СЪДЪРЖАНИЕ

Благодарности	5
Увод	6
Списък на използваните съкращения и означения	9
 Глава 1. Анализ на методите за моделиране и числова оптимизация на атомните конфигурации на метални и биметални наноструктури	11
1.1. Изследване на стабилността на металните наноструктури чрез решаването на оптимизационен проблем	13
1.2. Методи за оптимизация на метални наноструктури	15
1.3. Методи за оптимизация на биметални наноструктури	18
1.4. Моделиране на дифузия при биметалните наноструктури	20
1.5. Наноклетки	24
1.6. Изводи	24
1.7. Цел и задачи.....	25
 Глава 2. Двуетапен Монте Карло подход за оптимизация на биметални наноструктури.....	27
2.1. Математически модел на биметалната наноструктура.....	27
2.2. Съставни алгоритми.....	30
2.2.1. Ширококрешетъчният Монте Карло алгоритъм	30
2.2.2. Реализация на алгоритъма, гарантиращ неговото бързодействие	33
2.2.3. Дифузионният Монте Карло алгоритъм	34
2.2.4. Релаксация с метод на молекулярната динамика.....	35
2.3. Двуетапният метод, комбиниращ съставните алгоритми.....	36
2.3.1. Значение на стъпките в предложения метод	38

2.4. Изводи	40
-------------------	----

Глава 3. Числово тестване на двуетапния метод за оптимизация на биметални наноструктури..... 41

3.1. Условия на тестване	41
3.2. Сравнение на двуетапния метод с използването само на широкорешетъчния алгоритъм	43
3.3. Определяне на оптималната пропорция за разпределяне на изчислителните ресурси между двата етапа	45
3.4. Тестване на подхода за определяне на начална температура	47
3.5. Тестване върху алтернативна решетка	49
3.6. Изводи	50

Глава 4. Влияние на началната температура върху широкорешетъчния алгоритъм за симулирано закаляване 51

4.1. Избор на химични елементи	52
4.2. Условия на тестване	53
4.3. Резултати	54
4.4. Изводи	65

Глава 5. Приложение на метода при оптимизацията на златно-сребърни наноклетки 67

5.1. Избор на геометрия на решетката и състав на сплавта	67
5.2. Генериране на решетки.....	68
5.3. Параметри на двуетапния метод	69
5.3.1. План на числовите експерименти	69
5.4. Адаптация на параметъра на близък порядък	74
5.4.1. Класификация на атомите по зони и слоеви групи	75
5.5. Резултати	76
5.5.1. Структурни особености	76
5.5.2. Локална концентрация на металите и близък порядък	78
5.5.3. Енергийни ефекти	81
5.6. Значение за приложенията	83

5.7. Ограничения на изследването и насоки за бъдеща работа	84
5.8. Изводи	84

Глава 6. Софтуерна архитектура и система за реализирането на	
двуетапния метод за оптимизация на биметални наноструктури	86
6.1. Изисквания към софтуерната система.....	86
6.2. Софтуерна архитектура	87
6.2.1. Изчислително ядро.....	89
6.2.2. Главен план на експеримента	97
6.2.3. Спомагателни функционалности за анализ на резултатите и	
тестване.....	99
6.3. Изводи	101
Заклучение – резюме на получените резултати	102
Приноси	105
Списък на публикациите по дисертационния труд	107
Списък на забелязани цитирания на публикациите	108
Участие в научноизследователски проекти	110
Декларация за оригиналност на резултатите	111
Библиография.....	112

БЛАГОДАРНОСТИ

Резултатите, представени тук, са съставна част от по-широко изследване, което се провежда в мултидисциплинарен колектив с Владимир Мясниченко, Николай Сдобняков, Леонид Кирилов и Стефка Фиданова. Изказвам искрена благодарност към колегите за дългогодишното ползотворно сътрудничество, за отзивчивостта и за отличната работна атмосфера. Също така, изказвам благодарност към научния си ръководител проф. д-р Леонид Кирилов и членовете на секция „Информационни процеси и системи за вземане на решения“ на ИИКТ–БАН, по-специално проф. д. н. Даниела Борисова и проф. д-р Васил Гуляшки, за огромното проявено търпение, за отделеното специално за мен време, за поддръжката и за многобройните ценни съвети.

УВОД

При металите, наночастици с размер между няколкостотин и няколко хиляди атома са едни от най-трудните за числово моделиране атомни конфигурации. От една страна, наночастицата е прекалено малка: не са приложими утвърдените методи за моделиране на макроскопични метали, защото при наночастицата има много силен повърхностен ефект, и нейните свойства силно зависят от големината ѝ и от геометричната ѝ форма. Но от друга страна, наночастицата е прекалено голяма: не са приложими методите, които директно се базират на квантовата физика, защото при такъв голям брой атоми изчисленията стават непоносимо сложни дори и за най-мощните суперкомпютри. По тази причина, числовото моделиране на наночастици остава нерешен проблем.

За приемливото моделиране на наночастици съществуват различни подходи, много от които базирани на полуемпирични приближения. По този въпрос усилено се работи, но всички налични подходи са непълни и имат съществени недостатъци. Настоящият дисертационен труд не е пощаден от тези проблеми. Той е просто част от постепенното подобрене на един от многото съществуващи подходи.

Основният инструмент, използван в настоящия дисертационен труд, е Монте Карло симулация с цел намиране на стабилни атомни конфигурации. Това е до голяма степен естествен подход, защото в определен абстрактен смисъл това е и начинът, по който природата намира стабилни конфигурации. Атомите се движат, изпробват голям брой конфигурации и в крайна сметка частицата „застива“ във форма, в която има ниска потенциална енергия.

За да бъде такъв подход смислен и наистина да се намери стабилен резултат, е необходимо да се премине през невъобразимо голям брой междинни конфигурации. Един вид, с количество целим да постигнем качество. Този принцип е основополагащ за структурата на алгоритмите, описани в настоящия дисертационен труд. Целенасочено се стремим да изберем формулировка, която

максимално да опростява изчисленията, необходими за разглеждането на една атомна конфигурация, за да може за възможно най-кратко време да преминем към следващата. Тук са необходими компромиси, защото моделът все пак трябва да е правдоподобен. Надеждата е, че предложеният подход представлява добър баланс и дава възможност да се експериментира широко, да се изследват наночастици и да се изучават определени техни особености за относително кратко време, използвайки компютри с относително скромни параметри.

Настоящият дисертационен труд е структуриран в 6 глави, както следва.

В Глава 1 е направен обзор на съществуващите методи за моделиране на атомните конфигурации на метални и биметални наноструктури. Описана е постановката на проблема и как той може да се разглежда като въпрос за решаване на изчислителна задача за глобална оптимизация. Обърнато е внимание на избора на функция за потенциална енергия и на актуалността на Монте Карло симулацията като основен инструмент за работа с нея.

В Глава 2 е предложен двуетапен Монте Карло подход за оптимизация на биметални наноструктури, включващ математически модел, три съставни алгоритъма и някои съществени особености за тяхната програмна реализация. Дефиниран е метод с 2 етапа в 5 стъпки и е описано тяхното значение. Първият етап на метода е базиран на симулирано закаляване върху широка решетка, а вторият – на симулирана дифузия.

В Глава 3 е тестван числово предложеният двуетапен метод, като е сравнен с досегашния едноетапен подход, изследвана е оптималната пропорция за разделяне на изчислителните ресурси между двата етапа и експериментално е обоснован подхода за определяне на параметрите на метода. Тези резултати са важни за информираното съставяне план за числови експерименти при реалното използване на метода за оптимизация на наноструктури, представляващи интерес.

В Глава 4 е изследвано влиянието на началната температура—основен параметър—върху работата на Монте Карло алгоритъма за широка решетка, съставна част от предложения двуетапен метод. Тествани са голям брой наночастици на два химични елемента—сребро и кобалт—с различни размери, върху решетки от различен вид и с различни размери. Резултатите дават представа

за поведението на алгоритъма при голям набор от условия и демонстрират как различните фактори влияят върху подходящия избор на начална температура за симулирано закаляване.

В Глава 5 двуетапният метод е приложен за изследване на атомното подреждане и процесите на повърхностна сегрегация в златно-сребърни наноклетки от 3000 атома. Някои аспекти на метода са адаптирани за спецификата на работа с наноклетки. Направен е сравнителен анализ на резултатите за три съотношения Au:Ag и две кристални решетки с различни симетрии и е показано как взаимодействието на тези фактори предопределя локалния порядък и влияе на макроскопичните свойства на биметалните наноклетки.

В Глава 6 е описана софтуерната система, разработена като част от работата по дисертационния труд. Предложена е софтуерна архитектура за реализиране на двуетапния метод, която позволява високо ниво на оптимизиране ефикасността на изчисленията, гъвкаво паралелно пускане със съчетаване на съставните алгоритми при различни условия и добра съвместимост с външни приложения за анализ и визуализация на резултатите. Разработеният софтуер работи с Linux и Windows операционни системи и използва стандартния XYZ формат за входни и изходни данни на атомните конфигурации.

Настоящият дисертационен труд е част от по-широко изследване на наноструктури, което се провежда в международен мултидисциплинарен колектив. Двуетапният метод, неговата софтуерна реализация и подходът за настройка на параметрите, описани тук, представляват моментна снимка на тази част от съвместното изследване, за която основна роля има авторът. Тези резултати продължават да се използват и доразвиват, като се адаптират за нови изследвания на различни видове биметални наноструктури.

СПИСЪК НА ИЗПОЛЗВАНИТЕ СЪКРАЩЕНИЯ И ОЗНАЧЕНИЯ

bcc	body-centered cubic	обемноцентрирана кубична (решетка)
fcc	face-centered cubic	стенноцентрирана кубична (решетка)
hcp	hexagonal closed-packed	плътнотупакована шестоъгълна (решетка)
DFT	density functional theory	теория на функционалите на плътността
DSL	domain-specific language	домейн-специфичен език
MD	molecular dynamics	молекулярна динамика
SA	simulated annealing	симулирано закаляване
SRO	short-range order	близък порядък
TB	tight binding	силно свързване
TEM	transmission electron microscopy	трансмисионна електронна микроскопия

ЕТАПИ I–II (дефинирани на стр. 37)

Стъпки 1–5 (дефинирани на стр. 37)

XYZ (де факто стандартен файлов формат за химични данни)

$\left. \begin{matrix} A_{ab}, p_{ab}, q_{ab} \\ r_{0,ab}, \xi_{ab} \end{matrix} \right\}$ константи на потенциалната енергия, специфични за химичните елементи a и b (стр. 28)

$B_{ij,ab}, E_{ij,ab}$ компоненти на потенциалната енергия (стр. 28)

α_i SRO параметър (стр. 74)

β брой празни възли по време на дифузията (стр. 38)

E обща потенциална енергия на системата (стр. 28)

k константа на Болцман (стр. 32)

N брой итерации (стр. 69)

N_1, N_2, N_3, N_4 брой итерации за **Стъпки 1–4** (стр. 37)

P вероятност за прескок (стр. 32)

r_0	радиус на 1 координационна сфера (стр. 28)
r_{ij}	текущо разстояние между атомите i и j , но с възможно използване на периодични гранични условия (стр. 30)
R_{cut}	максимален радиус на взаимодействие между два атома (стр. 28)
s	текущ номер на итерацията (стр. 32)
T	текуща температура (стр. 32)
T_0	начална температура (стр. 32)
T_1, T_2, T_3, T_4	начални температури за Стъпки 1–4 (стр. 37)

ГЛАВА 1

АНАЛИЗ НА МЕТОДИТЕ ЗА МОДЕЛИРАНЕ И ЧИСЛОВА ОПТИМИЗАЦИЯ НА АТОМНИТЕ КОНФИГУРАЦИИ НА МЕТАЛНИ И БИМЕТАЛНИ НАНОСТРУКТУРИ

Важното теоретично и практическо значение на изучаването на структурните характеристики и трансформации при металните наночастици и наноразмерни хетероструктури е свързано с широките перспективи за тяхното приложение в различни области. Например, те могат да служат като наноконтакти/нанопроводници, като сензори или като катализатори. Възможни приложения се предлагат и тестват постоянно. Успехът на тези нанотехнологии и скоростта на тяхното развитие зависят от доброто познаване на процесите в наномащаб, на поведението на металните атоми в структури с такива размери и специфичните особености и ефекти, които понякога силно се различават от поведението на същите метали в класическите макроконфигурации.

Понастоящем е очевидно, че размерът, формата и структурата на атомните клъстери на металните наночастици играят решаваща роля за определянето на техните характеристики. Описанието на механизмите на образуване и динамиката на промените във вътрешната структура на атомните клъстери може да позволи да се обяснят свойствата на наночастиците, а също така да се предскажат и създадат нови сплави с предварително определени специфични свойства.

Въпреки бурното развитие на съвременната експериментална база и на теоретичните подходи, някои проблеми при изследването на структурните характеристики, включително търсенето на стабилни конфигурации, описанието на критериите за термична стабилност, както и изследването на еволюцията на

структурата, в зависимост от размера, далеч не са решени [Wales и Doye, 1997; Wu и Sun, 2017].

Нещо повече, към днешна дата проблемът за стабилността/нестабилността на наночастиците дори няма ясна формулировка и съответно цялостно решение, въпреки безусловното му значение от теоретична и приложна гледна точка. Някои аспекти на термична стабилност на металните наноматериали са обсъдени в обзора на [Jellinek и Krissinel, 1996], а в [Lloyd и др., 2004] е предложена концепция за механична стабилност/нестабилност на наночастиците, свързана с големината на флуктуациите в обема.

В последните десетилетия това е активна тема за изследвания от различен характер. Има силен интерес да се разкрият закономерностите и условията за образуване на най-стабилните свободни глобуларни метални наноклъстери в определен диапазон от размери.

Обзор на изследванията на биметални нанокристали е представен в [Gilroy и др., 2016]. Авторите обсъждат структурните характеристики на нанокристалите и различни подходи за техния синтез с контролирани свойства. Изброени са и различни приложения в индустрията.

Освен наночастиците, наножиците (нишковидни нанокристали, нановлакна) също са бързо разширяваща се област на изследване. Например златните нанопроводници могат да се използват за прозрачни електроди за гъвкави дисплеи [Sannicolo и др., 2016; Luo и др., 2017]. Особено важен момент, свързан с електродите, е стабилността на наножиците при термично натоварване. Минимизирането на повърхностната енергия, причинено от термично активираната дифузия, води до разкъсване на наножиците. Това се наблюдава за мед [Li и др., 2008a], за сребро [Langley и др., 2014], за злато [Kagim и др., 2006] и за платина [Rauber и др., 2012]. Поведението на наноструктурите при повишени температури може да бъде много различно от това на макроскопичния материал. Добре известно е, че малките наночастици/наножици се топят при много по-ниска температура, която зависи от техния размер [Granberg и др., 2014].

В [Naik и др., 2017] е изследвано подобно на течност поведение на златни наножични мостове (NWB). Авторите изследват механичните и материалните

свойства на наножиците за приложение в нанотехнологиите. В [Oh и Lee, 2017] е демонстрирана трансформацията на тънки слоеве Ag в наночастици след едноимпулсно лазерно обезвлажняване. Единственият фактор за средния размер на частиците е първоначалната дебелина на филма. Нестабилността на Rayleigh на ултратънки златни наножици е изследвана в [Xu и др., 2018]. Авторите използват *in situ* трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ) за да наблюдават поведението на наножиците в реални условия на ползване. В [Wang и др., 2018] също е изследвана нестабилността на Rayleigh на ултратънки златни наножици (диаметър < 10 nm). Авторите предлагат прост механично подпомаган процес за тяхното самовъзстановяване след увреждане по време на ползване.

1.1. Изследване на стабилността на металните наноструктури чрез решаването на оптимизационен проблем

Основната стъпка при изследване на метални наноклъстери е да се определят техните стабилни геометрични структури. Един от най-често използваните подходи за числово намиране на стабилни наноструктури е да се дефинира по определен начин потенциалната енергия на системата като функция от междуатомните разстояния, след което се използват числови алгоритми за намиране на глобален минимум на тази функция. Проблемът тук е, че независимо как точно е дефинирана, потенциалната енергия неминуемо е функция с огромен брой локални минимума, което прави намирането на глобален минимум изключително трудно. Търсенето във всички възможни минимума е непрактично, както и прилагането на традиционни числени методи, тъй като те се нуждаят от огромни количества изчислителни ресурси като време и памет [Leary, 2000; Doye, 2006]. Трудността на глобалната оптимизация е още по-голяма за наносплави, където пермутацията на атоми от различни химични елементи води до много повече изомери [Jellinek и Krissinel, 1996; Lloyd и др., 2004].

В [Doye, 2006] са изследвани физическите аспекти на глобалната оптимизация на геометрията на атомните клъстери—структурните принципи, които определят естеството на конфигурациите с най-ниска енергия, както

и физическите причини, поради които някои клъстери са особено трудни за оптимизиране. Изследвано е и как преобразуването с басейново прескачане на енергийната повърхност позволява тези трудни клъстери да бъдат оптимизирани.

Подходящата потенциална функция играе важна роля при компютърната симулация на металните структури [Michaelian и др., 1999]. Надеждността на резултатите от симулацията се влияе значително от избора на потенциал за междоатомно взаимодействие. Към днешна дата достатъчно голям брой изследвания са посветени на решаването на проблема с дефинирането на метални потенциали [Cleri и Rosato, 1993; Guevara и др., 1995]. Най-често аналитичната форма на функцията е конструирана по такъв начин, че да съдържа определен набор от независими параметри. Използвайки тези параметри, потенциалите се напасват към експериментални данни или към данни от *ab initio* изчисления.

Когато се описват метални наноструктури, е редно да се използва многотелна форма на функцията за потенциална енергия, която взема предвид зонния характер на металните връзки. Понастоящем многотелните потенциали за междоатомно взаимодействие за метали и техните бинарни съединения са добре развити, което позволява симулиране на процесите на дифузия и фазови преходи в биметални наносистеми с високо ниво на точност [Julin и др., 2007; Li и др., 2008b]. Основното предимство на многотелния потенциал, в сравнение с потенциал на простата двойка, е способността му да възпроизвежда по-добре някои от основните характеристики на металните системи.

Сравнително лек начин за изразяване на атомната и електронната структура е потенциала на Gupta [Gupta, 1981] и неговите разновидности—т. нар. потенциал на силно свързване (ТВ, tight binding) [Cleri и Rosato, 1993; Harrison, 1994]. Той е многотелен, където взаимодействието йон–йон е изразено вземайки предвид зонния характер на връзката и се допълва от потенциал за отблъскване по двойки на къси разстояния. Това се основава на факта, че значителна група свойства на преходните метали могат да бъдат напълно определени въз основа на плътността на състоянията на външни d-електрони. Въпреки простата аналитична форма, ТВ моделът описва достатъчно добре еластичните свойства, характеристиките на дефектите и топенето за широк диапазон от метали. Тази схема е една от най-

подходящите за компютърен анализ на малки метални частици, състоящи се от няколко стотици или хиляди атома.

Потенциалът на Gupta се използва широко при изчисляване на свойствата на метални наноклъстери [Wilson и Johnston, 2002]. Например, за изследване на стенноцентрирани кубични (fcc) структури [Cleri и Rosato, 1993], плътнопакетирани шестоъгълни (hcp) структури [Li и др., 2016b], преходни метали и клъстери от техните сплави [Husic и др., 2016]. Стабилната геометрична структура на шест метални клъстера е оптимизирана чрез динамичен решетъчен метод в [Wu и Sun, 2017].

1.2. Методи за оптимизация на метални наноструктури

Съществуват различни подходи за оптимизация, целящи да решат проблема с намиране на глобален минимум на потенциалната енергия и да изследват стабилните атомни конфигурации.

Сравнение между две техники—на молекулярната динамика (MD) и на басейновото прескачане (basin-hopping) [Wales и Doye, 1997; Wales и Scheraga, 1999]—е направено в [Sebetci и Güvenç, 2004]. Установено е, че алгоритмът за басейново прескачане е по-ефикасен от подхода за минимизиране с молекулярна динамика при изследването на най-стабилните конфигурации на метални клъстери.

В [Leary и Doye, 1999] алгоритмът за басейново прескачане е приложен за глобална оптимизация за намиране на минимума на Lennard-Jones клъстери. Същият проблем е изследван и в [Pillardy и др., 1999] с по-различен алгоритъм. В [White и Mayne, 1998] е предложен глобален оптимизационен анализ на водни клъстери. Други подходи са еволюционни алгоритми с бързо отгряване (FAEA, fast annealing evolutionary algorithm) [Cai и Shao, 2002; Cai и др., 2002], алгоритми със случайно тунелиране (RTA, random tunneling algorithm) [Jiang и др., 2002], генетични алгоритми (GA, genetic algorithm) [Gregurick и др., 1996; Hartke, 1999; Wolf и Landman, 1998], алгоритми със симулирано закаляване (SA, simulated annealing) [Ma и Straub, 1994; Schelstraete и Verschelde, 1997; Xue, 1994].

Поради големия брой параметри, които трябва да бъдат оптимизирани, става необходим и локален метод за търсене, за да се подобри алгоритъмът за оптимизация и да се ускори процесът на търсене [Shao и др., 2004a]. Някои автори прилагат квази-нютоният метод с ограничена памет [Liu и Nocedal, 1989].

В последващите години са разработени и още подобри методи. Примерите включват алгоритъм за минимално прескачане [Goedecker, 2004], алгоритъм с паралелно случайно тунелиране [Shao и др., 2004b], евристичен алгоритъм с повърхностни и вътрешни оператори [Takeuchi, 2006], алгоритъм с адаптивна имунна оптимизация (AIOA, adaptive immune optimization algorithm) [Cheng и др., 2004]. Има перспективи и за алгоритми, базирани на машинно обучение [Chen и др., 2020].

Метод за изглаждане на повърхността на клъстера, който може бързо да намери минимума при фуниите в потенциалната повърхност, е предложен в [Cheng и др., 2009]. Установено е, че методът за прескачане на фуниите може да локализира минимумите от различни ниско разположени фунии вместо само глобалния минимум в едно изчисление, а другите нискоенергийни локални минимума близо до него не могат да бъдат намерени.

Преглед на приложенията на генетични алгоритми в материалознанието и в свързаните с него области (физика и химия на твърдото тяло, кристалография, производство и технологии) е направен в [Paszkwicz, 2013], с представителни примери. В [Romero и др., 1999], глобален оптимизационен проблем за определяне на конфигурацията на n -атомен клъстер, който дава минималната Lennard-Jones потенциална енергия, се изследва чрез генетичен алгоритъм, комбиниран със стохастична процедура за търсене върху икосаедрични решетки.

Кинетичният Монте Карло подход е използван в [He и др., 2016] за моделиране на структурни преходи и атомна дифузия в златни наночастици. В [Baibuz и др., 2018] е представен надежден начин за конструиране на параметризация на бариери на неподвижни решетки за стенноцентрирани (fcc) и обемноцентрирани (bcc) кубични метални решетки за кинетичния Монте Карло модел. Произведени са три различни комплекта бариери за Cu и един за Fe, които могат да се използват за кинетични Монте Карло симулации.

Основният механизъм, по който работят Монте Карло алгоритмите със симулирано закаляване за глобална оптимизация, е представен в [Kirkpatrick и др., 1983]. Тези алгоритми осигуряват естествен инструмент за използване на техниките на статистическата механика при оптимизиране. В [Gelfand и Mitter, 1993] е описана конвергенцията на клас Монте Карло алгоритми със симулирано закаляване от тип Metropolis за глобална оптимизация на гладка функция. В [Myshlyavtsev и др., 2017] е използвана такава Metropolis Монте Карло процедура за търсене на атомни конфигурации на наночастици на преходни метали (до 3000 атома).

При наножиците, компютърната симулация по метода на молекулярната динамика е широко използвана за изследване на структурните дефекти и температурата на топене на златни наножици [Bilalbegović, 2000; Liu и др., 2017], както и тяхната еластичност и пластичност [Diao и др., 2006; Zepeda-Ruiz и др., 2007]. Същите проблеми са изследвани с помощта на метода на молекулярната статика [Olsson и Park, 2011]. В тези изследвания се определя значителната роля на повърхностното напрежение.

В [Gorshkov и Privman, 2017] е изследван проблемът за нестабилността на формата на наножиците. Авторите използват кинетичен Монте Карло подход за моделиране на процеса. В [Knez и др., 2018] се прилага комбинация от Монте Карло подход и молекулярна динамика за симулиране на породената от облъчване динамика на атоми в метални наноклъстери. В [Hauser и др., 2017] е приложен кинетичен Монте Карло подход върху едрозърнещата решетка за моделиране на процесите на повърхностна дифузия на Ni, Pd и Au наноструктури. Показано е, че такъв изчислителен подход е в състояние да предскаже явленията на нестабилността на Rayleigh, наблюдавани за метални наножици с диаметър от няколко нанометра. Възпроизвежда се окончателната форма след процеса на нагряване и изчислителната схема правилно прогнозира хронологичния ред и местоположението на прекъсването на наножицата за всяка дадена форма, което може да се провери и чрез ТЕМ-визуализация на нагнетите проби.

Едно от важните практически приложения на резултатите от Монте Карло симулации може да се види в работата на [Vigonski и др., 2018], където авторите извършват серия от експерименти с нагряване на златни наножици.

Установено е, че наножиците са особено податливи на фрагментация около свързващите и пресечните точки дори и при относително ниски температури. Използвайки параметризация за кинетичен Монте Карло модел, се вижда, че разрушаването може да бъде напълно обяснено с процесите на дифузия на атомите и разрушаването на наножиците винаги ще започне от пресечната точка. Контактната точка на наножицата действа като най-предпочитаното място за дифузия поради големия брой съседни атоми, присъстващи близо до повърхността на пресечните точки. Така натрупването на атоми води до образуването на клъстер, който се откъсва от наножицата. Топлинната обработка позволява контролиране на скоростта на процеса, което прави възможно технологичното създаване на подредени наноточки, които имат важни приложения в електрохимичните сензори.

За разлика от предишните работи, в [Oh и др., 2018] използват сребърни наножици като пример и сравняват еволюцията на структурата под въздействието на наносекундни импулси на лазерно облъчване и на топлинна обработка във въздушна атмосфера. И при двата процеса наножиците първоначално се фрагментират на по-къси нанопръчки, преди да се трансформират в наночастици.

1.3. Методи за оптимизация на биметални наноструктури

Поради специфичната трудност на проблема при биметалните наноструктури, за тяхната оптимизация често се използват целенасочени алгоритми.

В [Rossi и Ferrando, 2017] се изследва прилагането на алгоритъм за басейново прескачане за оптимизация на потенциалната енергия на наноклъстери, комбинирайки два различни типа движения—движения за промяна на формата и движения за обмен. Подходът е демонстриран върху наносплави от 400 атома, съставени от Au и Rh или от Au и Cu. В [Kim и др., 2008] също е предложена модификация на алгоритъма за басейново прескачане и е демонстрирано, че тя успява да намери глобалния минимум за AgPd наноклъстер, за който стандартният алгоритъм с басейново прескачане не успява.

В [Calvo, 2008] е предложена комбинация от симулационни инструменти за термодинамичните свойства и стабилност на наносистеми—основно паралелни

Монте Карло алгоритми за икосаедрични, многослойни Pd–Pt клъстери. Моделът е на 3D кубична решетка. В [Calvo и др., 2016] са представени подходи за голяма (grand) и полуголяма (semigrand) канонична глобална оптимизация, като се използва басейново прескачане с критерий за приемане, базиран на локалния принос на всеки потенциално-енергиен минимум към (полу)големия потенциал.

В [Paz-Borbón и др., 2007] са изследвани структурата и енергетиката на Pd–Pt наносплави, базирайки се на модел с апроксимацията на втория момент на теорията за силно свързване (ТВ). За да решат проблема, авторите прилагат генетичен алгоритъм.

В [Giménez и Schmicker, 2011] се изследват метални наножици посредством канонични Монте Карло симулации и вградени атомни потенциали, демонстрирайки някои предимства на Монте Карло методите за симулация пред MD методите.

В [Davis и др., 2014] е изследвано химичното подреждане на някои специални (magic number) Pd–Ir наносплави. Резултати от изчисления с теорията на функционалите на плътността (DFT) се сравняват с резултати от метода на разширяване на концентрацията на свободна енергия (FCEM, free energy concentration expansion method). Във [Ferrando и др., 2008] е изследван проблемът за стабилни структури при наночастици от сплави. Предлага се двуетапна стратегия за търсене: първата стратегия се основава на обширно търсене с глобална оптимизация и се комбинира с емпиричен потенциал с локална DFT релаксация. В [Panizon и др., 2015] е изследвана структурата и термодинамиката на Cu–Ni наносплави. Описан е атомен модел с потенциал, базиран на апроксимацията на втория момент на потенциала на силно свързване. В [Parsina и др., 2012] е разработена нова структура за свободни Co–Pt наносплави. Комбинирани са три изчислителни методологии. Проверена е енергийната стабилност на новата структура.

В [Kovács и др., 2017] е демонстрирано как атомното подреждане на биметални нанокристали може да бъде ефективно установено с DFT изчисления с помощта на топологични енергийни изрази (TOP, topological energy expressions). Това позволява структурната характеристика на Pd–Au наночастици с по-неправилни форми от преди това изследваните частици от магически тип.

В [Schebarchov и Wales, 2013] се разглежда проблемът за предсказване на структурата на многокомпонентни системи. Системата е представена като генерализиран граф. Приложена е евристична процедура на Kernighan и Lin за намиране на локално оптимални подразделения на произволен граф. Същият проблем е изследван и в [Schebarchov и Wales, 2015]. Приложена е техника за локална оптимизация, съчетана с търсене с множество местни околности.

Структурата на различни Au–Cu клъстери е изследвана в [Toai и др., 2008] с помощта на parallel excitable walkers (PEW) алгоритъм и молекулярна динамика. В [Shao и др., 2017] е реализирана процедура за структурна оптимизация на Au–Pd биметални наночастици с подобрен метод за оптимизация на рояк частици (IPSO, improved particle swarm optimization). В [Shayeghi и др., 2015] се предлага паралелна модификация на бирмингамския клъстер генетичен алгоритъм (BCGA, Birmingham cluster genetic algorithm) за глобална оптимизация на клъстери от наносплави, използвайки пул стратегия. Методът е илюстриран за глобална оптимизация на Au₁₀Pd₁₀ клъстер с потенциала на Gupta.

Може да се каже, че компютърната симулация на биметални наноразмерни системи е по-трудна от гледна точка на интерпретация на резултатите. Например [Schnedlitz и др., 2018] представя изследвания с ТЕМ на наноразмерни частици Ni–Au ядро–обвивка върху нагряващи се ТЕМ решетки. Но авторите отбелязват, че по-представителна оценка за оптималната реакция за описване на дифузията на един атом Ni в неподдържан икосаедричен златен клъстер (NiAu₅₄) би трябвало да се направи на статистическа основа, с вземане на Монте Карло проби.

1.4. Моделиране на дифузия при биметалните наноструктури

В контактната област на два разнородни метала протича процес на взаимна дифузия, в резултат на което се образува преходна област, т. нар. дифузионна зона [Li и др., 2019]. Масовата хетеродифузия възниква при неравномерни (нерегулярни) концентрации на металите, при наличие на свободна енергия в системата. Атомите от всеки вид имат склонност да се разпределят равномерно в обема и да образуват смесени връзки. Очевидно зоната на дифузия се характеризира с

градиент на концентрация и градиент на химичен потенциал поради нехомогенното разпределение на компонентите на системата. В резултат на това има дифузионно движение на атомите, което в крайна сметка води до установяване на фазов състав в целия обем на пробата, който се определя от фазова диаграма. При наномасштабни системи обаче, от особена важност е да се вземат предвид ефектите на размера, по-специално на интерфейса между компонентите [Samsonov и др., 2013; Samsonov и др., 2014].

Повърхностната дифузия играе решаваща роля при образуването на формата и морфологията на растящите наночастици и нанofilми. Както е известно, подреждането на атомите в процеса на образуване на наносплави е един от факторите, които са определящи за структурата и свойствата на материалите. По-специално, в случай на биметални наноструктури, процесите на атомна дифузия могат силно да повлияят на техните свойства, тъй като те често се определят именно от взаимното разположение на компонентите на сплавта. Познаването на механизма на този процес помага да се постигат желани свойства на материалите и да се избягват нежелани.

Понастоящем този вид проблеми се проучват широко [Li и др., 2019]. В [Мао и др., 2017] съобщават за породен от висок вискозитет нано-дифузивен слой за локално отпечатване на нанополимерни жици върху субстрат. С помощта на флуидно устройство с милиметрови размери е постигнат намален дифузивен слой с наноразмери чрез увеличаване на вискозитета на инжектираните разтвори. В [Abraham и др., 2016] се представят четири вида биметален Al-Ni нанопрах, където състави вариращи от 5% до 45% никел се синтезират чрез експлозия на електрически нагreti усукани жици от чист Al и Ni в аргон. Нанопраховете се характеризират с помощта на електронна микроскопия, рентгенова дифракция и термичен анализ. Материалите се запалват с помощта на електрически нагрятa нишка, покрита с прах и електростатичен разряд.

В [Макаров и др., 2018] се изследва образуването на дифузионна зона на биметалната граница Ni/Al. Закономерностите на образуването на дифузионната зона са изследвани върху проби с различни времеви интервали на отгряване. В [Ren и др., 2019] се изследва нано-дифузионното свързване на Ti_2AlNb към суперсплав

на основата на Ni. Повишаването на температурата на свързване може да подобри металургичното свързване и да повиши качеството на свързване.

Могат да се отбележат още експериментални изследвания върху свойствата на интерфейса на наноразмерни проби, включително при различни външни условия и методи за производство на изследваните проби. В [Hodak и др., 2000] демонстрират синтеза на биметални наночастици $Au_{core}Ag_{shell}$ и $Ag_{core}Au_{shell}$ с помощта на радиационна химия. Отбелязва се, че взаимната дифузия на Ag и Au в наночастиците ядро–обвивка се наблюдава и при температури, които са много по-ниски от очакваната точка на топене. В [Jahangiri и др., 2020] се изследва ефекта от метода на отгряване и наличието или отсъствието на външен стрес върху поведението на стареене на Cu/Al дифузионни двойки. В [Zhang и др., 2019] се използват характеристики от сканираща електронна микроскопия (SEM), енергийно-дисперсионна рентгенова спектроскопия (EDS) и рентгенова дифракция (XRD), за да се анализира подобряването на силата на свързване, поведението на дифузия между Au и Ag и структурата на Au слоя.

При компютърните симулации, има натрупан голям опит в моделирането с метода на молекулярната динамика. В [Захаров и др., 2016] се изследват структурни промени в границата на някои биметали при преминаване на ударни следкаскадни вълни. Такива структурни промени могат значително да повлияят на физичните и химичните свойства на биметалните частици. В [Babicheva и др., 2019] се изследва ефекта от сегрегациите на границите на зърната върху температурите на мартензитното преобразуване в NiTi бикристали. Сегрегацията се симулира чрез заместване на моноатомния Ti или Ni слой на границата на зърното, съответно с Ni или Ti слой. В [Ali и др., 2016] са изследвани с помощта на ТВ потенциал процесите на повърхностна дифузия и структурна релаксация в монометални златни наночастици с размер до 6525 атома, а в [Myasnichenko и Starostenkov, 2012] и медни, сребърни, както и биметални Cu–Au частици. В [Bashkova и др., 2019] се извършва симулация на процеси на топене/кристализация на Ag наночастици. Изследва се и влиянието на различни условия на кристализация върху формирането на вътрешната структура в Ag наноклъстерите. В [Galashev и др., 2019] се изследва стабилността на алуминиеви покрития върху желязо. За да се опише дифузията

в кристала с помощта на MD модела, се изчислява зависима от температурата корекция на енергията на активиране. Също с MD, в [Davoodi и Mehri, 2011] се изследва проблемът с втвърдяването на чисти наночастици Ag, Au и наносплави Ag- $x\%$ Au при различни скорости на охлаждане.

Използвайки Монте Карло симулация, в [Юлдашева и Нугаева, 2019] изследват фазовите преходи при магнетоелектричното взаимодействие на интерфейса в свръхрешетките на мултифероики. В [Zolnikov и др., 2019] се изследват атомни механизми на високоскоростна миграция на симетрични наклонени граници на зърна в нанокристален Ni. Използват се периодични гранични условия, за да се предотвратят ротациите на зърната. В [Zorga и др., 2019] се изследва взаимодействието на примесни атоми на леки елементи със собствени междувъзелни атоми в fcc метали. Показано е, че собствения междувъзелен атом в fcc металите мигрира чрез поне два механизма: чрез изместване и въртене и чрез краудионния механизъм.

Взаимната дифузия в нанокристални системи, състоящи се от два химични елемента, най-често се моделира с вакантен механизъм [Запорожец и др., 2012]. В този труд авторите са анализирали причините, движещите сили и механизмите на образуване и изчезване на пори в наночастици със затворена геометрия. Предложени са няколко феноменологични модела за описание на еволюцията на нанообвивки на твърди разтвори и интерметални съединения, а на базата на модел, базиран на Монте Карло метод, се изследва конкуренцията между различните ефекти.

Има още редица направления, където Монте Карло методи се използват за моделиране на технологични процеси, които се основават на механизма на дифузия. Добър пример е процесът на заваряване с взаимна дифузия на атомно ниво на повърхностите на заваряваните части (дифузионно заваряване) [Shirzadi и Wallach, 2004; Корзникова и др., 2019; Лобзенко и др., 2019].

По-нататъшното развитие и прилагане на методите за компютърно моделиране е от особено значение. Когато се използват правилно, методите за компютърна симулация са важен инструмент, който спомага за по-точното обяснение на естеството на процесите, които протичат в дифузионната зона и

техните ефекти. Това може да насочи планирането и значително да облекчи провеждането на бъдещи директни експериментални изследвания.

1.5. Наноклетки

Наноклетките са наночастици, които имат кухня по средата. Те са един от сравнително новите обекти на изследване, притежаващи уникални свойства [Skrabalak и др., 2008; Skrabalak и др., 2007; Zhang и др., 2010; Lu и др., 2007].

Поради специфичната им структура (наличие на централна кухня и/или кухни на повърхността), проблемът за термичната стабилност и промяната в свойствата на тяхната локална структура [Соколов и др., 2023; Соколов и др., 2024] са сред централните съображения при избора на температурни условия и размери на частици при използване на наноклетки в медицината, катализата и други области. Освен това, според [Соколов и др., 2023; Соколов и др., 2024], термоиндуцираното въздействие върху моно- и биметални наноклетки води до разлики в разпознаваемите температурни области на зарастване на кухините (порите) по повърхностите и във вътрешната област (ядрото) на наноклетката, както и до структурен колапс на наноклетката.

За биметалните наноклетки, интерес представлява също така изучаването на тенденциите на повърхностна сегрегация преди и след техния колапс. Структурните промени под външно въздействие при Au–Ag наноклетки са експериментално изследвани в [Hood и др., 2019; Wang и др., 2025].

Наред с традиционните наночастици, наножици и нанофилми, наноклетките са обект на изследване с голям потенциал за приложения, което определя нуждата да се развият нови методи за моделиране и оптимизация на атомната им структура.

1.6. Изводи

Геометричната форма и структура на атомните клъстери на металните наночастици с даден размер е от решаващо значение за определянето на техните свойства, а при биметалните наноструктури от изключителна важност е атомното подреждане. Намирането на стабилни атомни конфигурации е основен изследователски проблем,

който може да се формулира като изчислителна задача за глобална оптимизация. Една конфигурация е стабилна, когато нейната потенциална енергия е минимална.

След анализ на различните методи и подходи, описани в литературата, може да се каже, че ТВ-потенциалът на Gupta дава добри резултати с висока гъвкавост, което го прави популярен и неговите параметри вероятно ще продължават да се актуализират и прецизират и за в бъдеще с напредването на експерименталната база и възможностите за *ab initio* изчисления. По тази причина, настоящият дисертационен труд се фокусира върху работа именно с този потенциал.

За решаването на оптимизационната задача, намирането на глобален минимум е труден проблем, особено при биметалните наносплави, поради което е необходимо да се търсят приблизителни решения с помощта на ефективни стратегии за оптимизация (метаевристика). Съществуват много подходи за това, не малка част от които са базирани на Монте Карло симулации. Поради голямото разнообразие от възможни наноструктури, от особена важност е намирането на нови начини за подобряване на резултатите на тези Монте Карло симулации и за улесняване на използването им при различни условия.

1.7. Цел и задачи

На база на направения анализ на методите за моделиране и числова оптимизация на атомните конфигурации на метални и биметални наноструктури е формулирана целта на настоящия дисертационен труд, а именно: да се разработи Монте Карло подход със симулирано закаляване (SA), използващ потенциала на силно свързване (ТВ), за оптимизация на различни видове биметални наноструктури, включително наночастици, наножици и нанofilми.

За реализирането на тази цел е необходимо да се изпълнят следните задачи:

- да се предложи метод за оптимизация на биметални наноструктури, включително наночастици, наножици и нанofilми;
- да се изследва ефективността на предложения метод;
- да се предложи подходящ начин за определяне и регулиране на параметрите на метода;

- да се определи кои от следните фактори влияят най-съществено върху оптималния избор на начална температура на симулирано закаляване: химичният елемент, размерът на наночастицата, видът на решетката, големината на решетката;
- да се предложи софтуерна архитектура и да се разработи софтуерна система, реализираща новия метод, която да позволява високо ниво на оптимизиране ефикасността на изчисленията, гъвкавост за вариране на алгоритмите и техните параметри и добра съвместимост с външни приложения за анализ и визуализация на резултатите;
- да се направи изследване, прилагащо предложения метод за конкретен клас златно-сребърни наноклетки с 3000 атома, които представляват интерес за много приложения, за да се установи как разликите в съотношението $Au : Ag$ и симетрията на кристалната решетка влияят върху атомното подреждане и процесите на повърхностна сегрегация.

ГЛАВА 2

ДВУЕТАПЕН МОНТЕ КАРЛО ПОДХОД ЗА ОПТИМИЗАЦИЯ НА БИМЕТАЛНИ НАНОСТРУКТУРИ

В настоящия дисертационен труд се предлага двуетапен решетъчен Монте Карло подход за оптимизация на биметални наносплави. Двата етапа се състоят от симулирано закаляване върху по-голяма решетка, последвано от симулирана дифузия. И двата съставни алгоритъма са сходни по структура, но бе установено, че тяхната комбинация дава значително по-добри резултати в сравнение със самостоятелното прилагане на симулирано закаляване. След приключването на двата алгоритъма, наноструктурата се релаксира при ниска температура с метод на молекулярната динамика и се избира конфигурацията с най-ниска енергия.

Предложеният метод е тестван върху редица примери, като се обръща внимание на настройката на параметрите на алгоритмите, така че те да работят заедно оптимално.

Двуетапният метод е публикуван за пръв път в опростен вид в [Mikhov и др., 2020], след което е подобрен в [Mikhov и др., 2022].

2.1. Математически модел на биметалната наноструктура

Биметалната наносплав е моделирана като съвкупност от известен брой атоми на два метални елемента, в дадена пропорция. Атомите се разполагат върху предварително зададена решетка, състояща се от празни възли. Първата цел е да се намери конфигурация на атомите върху тази решетка, така че получената наночастица да бъде стабилна—т.е., да се минимизира потенциалната енергия на системата.

За изчисление на взаимодействието между атомите е използван многотелният потенциал за силно свързване (ТВ) на Cleri–Rosato [Cleri и Rosato, 1993]. Общата потенциална енергия за цялата система има следната форма:

$$E = \sum_i \sum_{j \neq i} E_{ij,ab} - \sum_i \sqrt{\sum_{j \neq i} B_{ij,ab}} \quad (2.1)$$

$$E_{ij,ab} = A_{ab} \exp \left(-p_{ab} \left(\frac{r_{ij}}{r_{0,ab}} - 1 \right) \right) \quad (2.2)$$

$$B_{ij,ab} = \xi_{ab}^2 \exp \left(-2 q_{ab} \left(\frac{r_{ij}}{r_{0,ab}} - 1 \right) \right), \quad (2.3)$$

където:

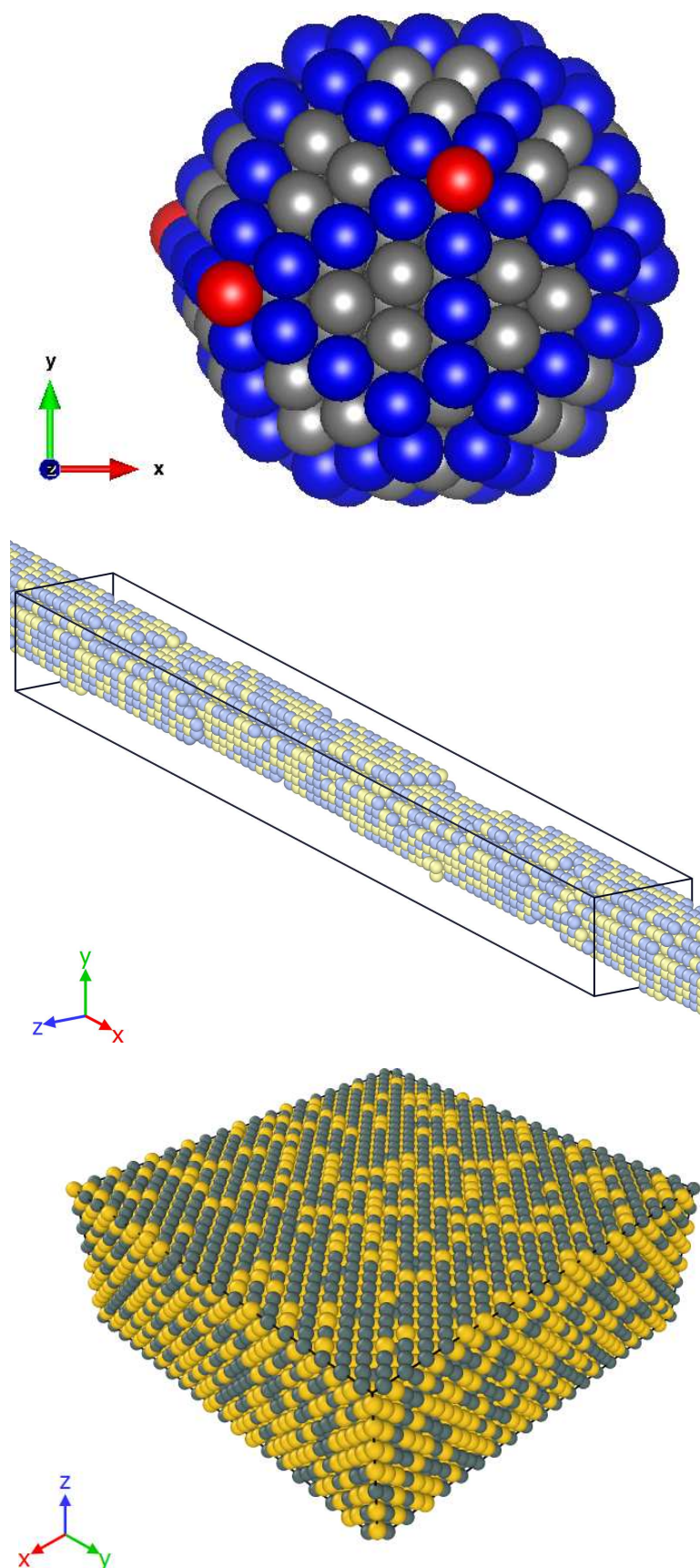
- i изброява всички атоми в системата;
- j изброява всички атоми, различни от i , но на разстояние от атом i , не по-голямо от предварително зададения глобален параметър R_{cut} ;
- a и b обозначават химичния елемент на атомите i и j ;
- $E_{ij,ab}$ и $B_{ij,ab}$ са, съответно, отблъскващият и притегателният компонент на потенциалната енергия, породен от атомната двойка (i, j) ;
- r_{ij} е разстоянието между атомите;
- $r_{0,ab}$, A_{ab} , p_{ab} , ξ_{ab} и q_{ab} са константи, специфични за разглежданите химични елементи.

Тук използваната стойност на R_{cut} съответства на пет координационни сфери—разстояние, отвъд което приемаме, че взаимодействието между атомите става нулево.

Моделираната наносплав може да има наноразмери по някои от координатните оси и макроразмери по останалите оси. Прави се разлика между 3 случая (илюстрирани на фиг. 2.1):

- наночастица, където и трите оси са с наноразмери;
- наножица, където една от осите е с макроразмери;
- нанопилм, където две от осите са с макроразмери.

Когато става въпрос за наножица или нанопилм, моделът е аналогичен на този за наночастица, но са използвани периодични гранични условия. Това означава, че се използва решетка с наноразмери и по трите оси, но по осите, където се моделират макроразмери, се въвежда прозорец на периодичност. Разстоянието



Фиг. 2.1. Модел на наночастица, наножица и нанофилм. Конфигурациите са постигнати с алгоритмите от 2.2 при различни условия.

между атомите се дефинира по следния начин:

$$r_{ij} = \sqrt{|\Delta x_{ij}|^2 + |\Delta y_{ij}|^2 + |\Delta z_{ij}|^2} \quad (2.4)$$

$$|\Delta x_{ij}| = \min \{|x_i - x_j|, L_x - |x_i - x_j|\}, \quad (2.5)$$

където x_i и x_j са x -координатите на атомите i и j вътре в периодичната клетка, а L_x е x -размерът на периодичната клетка. Ако се моделират макроразмери по y и z осите, тогава $|\Delta y_{ij}|$ и $|\Delta z_{ij}|$ също се изчисляват по подобен начин. Непериодичният случай съответства на $L_x = \infty$.

Настоящият модел, както и алгоритмите към него, са подходящи за оптимизация на биметални наночастици с големина между 100 и няколко десетки хиляди атома.

2.2. Съставни алгоритми

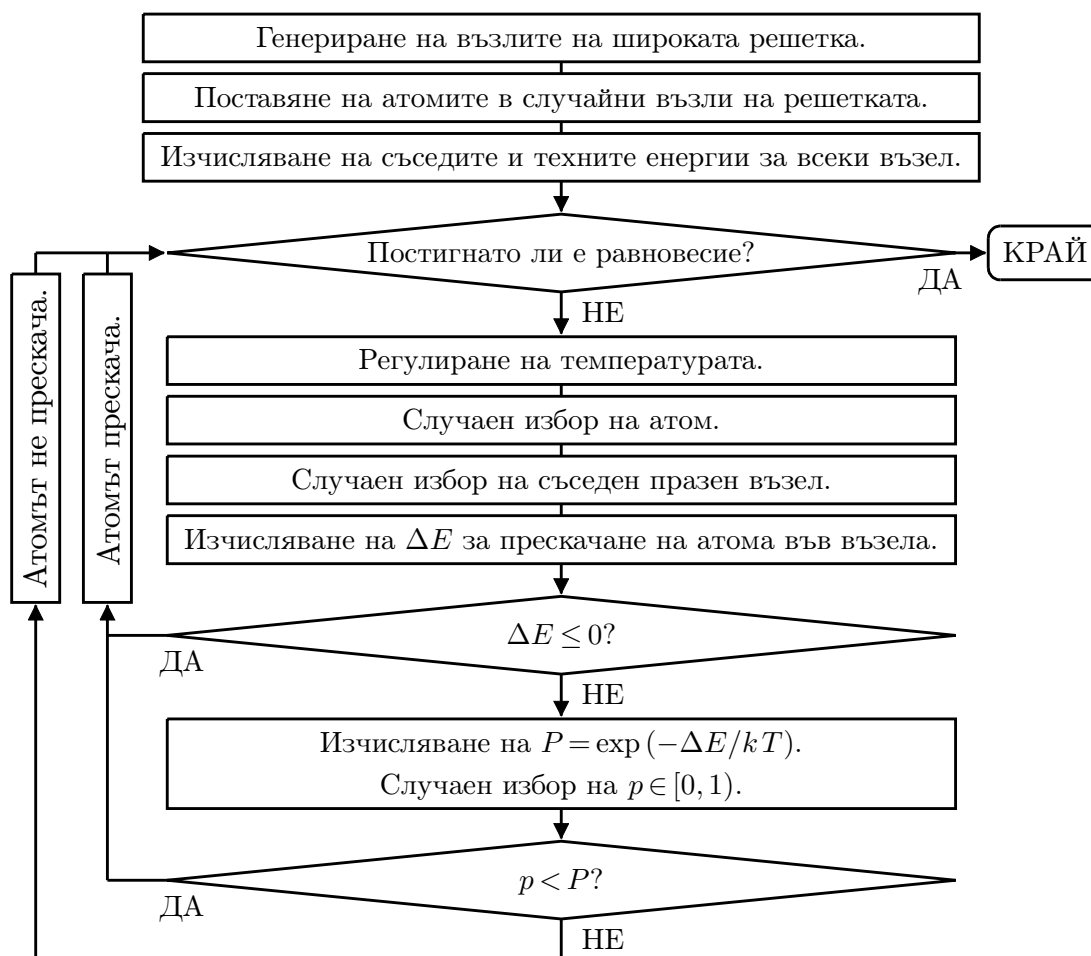
Двуетапният подход, който се предлага в тази глава, е комбинация от няколко съставни алгоритъма. Преди да дефинираме комбинирания метод, първо ще опишем отделните съставни алгоритми и някои техни особености.

2.2.1. Ширококрешетъчният Монте Карло алгоритъм

Първият съставен Монте Карло алгоритъм, който ще наричаме „ширококрешетъчният“ алгоритъм, е базиран на симулирано закаляване и е развит в серия от статии на колектив с участието на автора [Myasnichenko и др., 2019a–2021]. В [Myasnichenko и др., 2019a] е използван за оптимизация на сребърна наночастица с 200 атома. В [Myasnichenko и др., 2019b; Мясниченко и др., 2019; Myasnichenko и др., 2020] с него са изследвани наножици с големина на прозореца между 1000 и 16 000 атома, в два различни състава—монометални Au и биметални AuAg. В [Myasnichenko и др., 2021] е използван върху 27 сребърни наночастици с различна големина между Ag₁₅₀ и Ag₃₀₀₀. В [Myasnichenko и др., 2023] е изследвано послойното израстване на AuAg наночастица от 146 до 1500 атома.

Действието на алгоритъма е илюстрирано на фиг. 2.2.

Започва се с генериране на решетка с определена геометрична структура. Често използвани са стенноцентрирани кубични (fcc) решетки, икосаедрични решетки, декаедрични решетки и др. Междоатомните разстояния в тези решетки се съобразяват с особеностите на химичните елементи, които се изследват.



Фиг. 2.2. Блок-схема на широкорешетъчния Монте Карло алгоритъм.

Всяка генерирана решетка се състои от определен брой възли—точки от пространството, зададени по техните декартови координати (x, y, z) . За целите на този алгоритъм се използва „широка“ решетка, която съдържа няколко пъти повече възли отколкото общия брой атоми в системата.

В началото атомите се поставят във възли, избрани на случаен принцип. Така всеки възел се определя или като празен, или като съдържащ атом от единия от двата химични елемента.

Веднага след поставянето на атомите се извършва серия от предварителни изчисления, които се запаметяват с цел да се извадят възможно най-много изчислителни операции извън основния цикъл на алгоритъма. Тази стъпка, описана в 2.2.2, е от решаващо значение за бързодействието на алгоритъма.

Основният цикъл се състои от серия от итерации. При всяка итерация, един атом и един съседен празен възел се избират на случаен принцип и се решава дали

атомът ще прескочи в празния възел. Ако потенциалната енергия на системата би намаляла, прескокет се извършва безусловно. В противен случай, прескокет все още може да бъде извършен, но с вероятност, определена по следната формула:

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (2.6)$$

където ΔE е разликата в енергиите на двете конфигурации; T е текущата температура на системата; k е константата на Болцман. В случай, че в съседство на избрания атом няма празни възли, прескок не се извършва.

Всяка итерация завършва или с прескок на един атом, или без прескок.

Температурата се задава висока в началото и след това постепенно намалява. Използва се линейна формула за охлаждане:

$$T = \max\{1, T_0 + s \Delta T\}, \quad (2.7)$$

където T е текущата температура; T_0 е началната температура; s е номерът на итерацията; ΔT е отрицателна константа. Тази промяна на температурата се извършва веднъж на всеки няколко хиляди итерации.

Алгоритъмът приключва, когато системата е достигнала равновесие—или текущата температура е достигнала 1 К, или за определен (предварително зададен) брой итерации енергията не е намалявала.

Подходящата начална температура T_0 силно зависи от размера и вида на използваната решетка, както и от размера и химичния състав на наноструктурата (вж. Глава 4), поради което е най-добре да се определи експериментално.

Отбелязваме, че няма температурен ефект, увеличаващ потенциалната енергията, тъй като сравнението на получената енергия се извършва по-късно след охлаждане по метода на молекулярната динамика до 0,1 К.

В симулация от такъв тип възможността да се работи с огромен брой итерации е важно условие, за да се достигнат по-добри резултати. Този алгоритъм целенасочено е съставен така, че основният цикъл да е максимално опростен. С помощта на предварително запаметените стойности на енергията, по време на основния цикъл операциите с плаваща запетая са сведени до минимум. Програмната реализация е написана на С, прилагайки мерки кодът да бъде организиран по начин, който улеснява компилатора да приложи допълнителни оптимизации. В резултат, алгоритъмът може да работи с милиарди итерации в

рамките на минути на стандартен персонален компютър.

Алгоритъмът не е паралелизиран, предвид на това, че представлява Монте Карло симулация, използваща случайни числа и се предполага, че за стабилното намиране на резултати ще се пуска неколkokратно при едни и същи начални условия. Тези пускове могат да работят паралелно.

2.2.2. Реализация на алгоритъма, гарантиращ неговото бързодействие

Бързодействието на алгоритъма се гарантира посредством използването на подходящи структури от данни и серия от предварителни изчисления, свързани с тях. Този подход за реализация е описан в [Myasnichenko и др., 2019a], като стъпва и на някои идеи от [Мышлявцев и Стищенко, 2012].

Възлите се съхраняват в два масива N и A , където N дава индекса на даден възел в A , а A дава индекса на даден възел в N . N се пази сортиран по реда на възлите в началната решетка, докато A се пази сортиран започвайки с атомите и завършвайки с празните възли. Това позволява да се търси информация за възли и атоми, да се избират атоми на случаен принцип, да се добавят, премахват и преместват атоми, като всяка от тези операции се осъществява за константно време.

Преди да започне основният цикъл, се правят следните предварителни изчисления:

- А.** За всеки възел i се изчислява и запамята списъкът с възли j на разстояние от i не по-голямо от R_{cut} . Като под-списък се запамятава и списъкът с непосредствените съседи на i .
- Б.** За всеки възел i , всеки възел j (на разстояние от i не по-голямо от R_{cut}) и всяка възможна комбинация от химични елементи a и b , се изчисляват $E_{ij,ab}$ и $B_{ij,ab}$ посредством (2.2)–(2.3) и се запамятават. От този момент нататък, алгоритъмът забравя за декартовите координати на възлите и започва да работи изключително и само с индексите на възлите, заедно с тук изчислените стойности на компонентите на енергията.
- В.** За всеки атом i се изчислява $\sum_{j \neq i} B_{ij,ab}$ (сумата под радикала в (2.1)) и се запамятава. Тази стойност се актуализира своевременно по време на основния цикъл на алгоритъма, когато се преместват атоми.

Списъците от **A–B** позволяват бързо изчисление на ΔE при прескока на атом в съседен празен възел. Следвайки (2.1), използва се списъка от **A** за да се изброят R_{cut} -околностите на атома и на празния възел, а списъка от **B** – за да се прибавят или извадят необходимите енергийни компоненти. Списъкът от **B** позволява да се избегне изброяването на R_{cut} -околностите на R_{cut} -околностите, което в противен случай би било необходимо поради наличието на радикала и би увеличило броя на изброените възли на квадрат.

2.2.3. Дифузионният Монте Карло алгоритъм

Вторият съставен Монте Карло алгоритъм, който ще наричаме „дифузионният“ алгоритъм, е описан в [Myasnikchenko и др., 2022] от колектив с участието на автора и е базиран върху рамка за симулация на дифузия [Корзникова и др., 2019; Лобзенко и др., 2019] по механизма на вакантните места. В [Myasnikchenko и др., 2022; Мясниченко и др., 2020] е използван за симулация на AuAg, Au₃Ag и AuAg₃ биметални нанопилми с големина на прозореца 12 000 атома.

Основната цел на този алгоритъм е симулация на процеси на дифузия в биметални наноструктури, но в настоящия дисертационен труд го използваме като втори етап от комбиниран подход за оптимизация на биметални наноструктури.

Действието на алгоритъма е обобщено на фиг. 2.3.

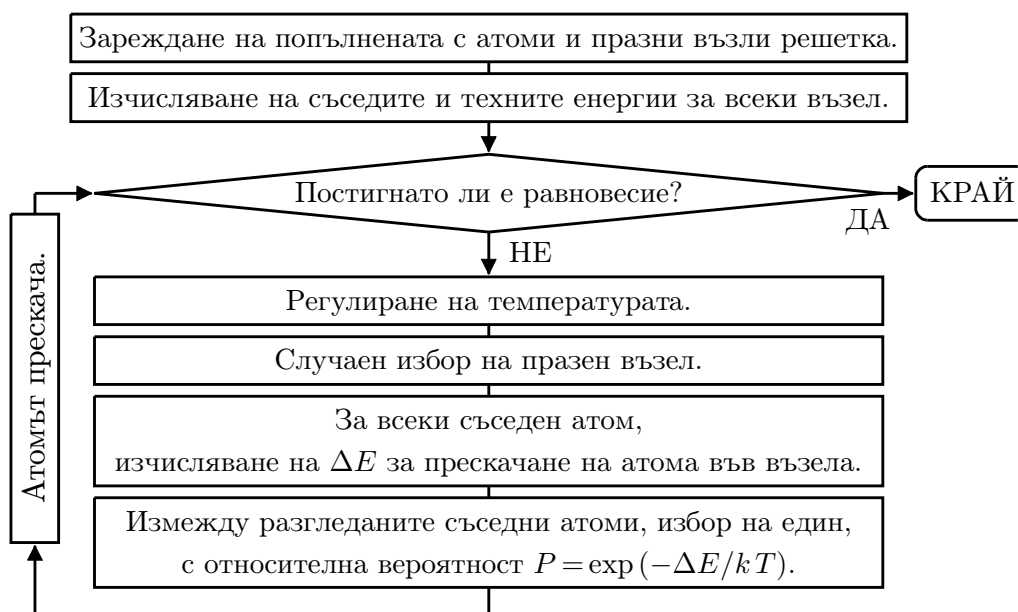
Започва се с решетка, предварително попълнена с атоми от двата различни химични елемента, плюс **малък брой** празни възли (~ 4 за структура от 200 атома).

Извършват се предварителни изчисления, аналогични на тези в 2.2.2, с цел значително ускоряване бързодействието на алгоритъма.

Основният цикъл отново е серия от итерации, но тук при всяка итерация се избира на случаен принцип един празен възел и итерацията винаги завършва с прескок на съседен атом в този празен възел. Кой атом ще прескочи се определя чрез формула, аналогична на (2.6):

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (2.8)$$

но тук тази стойност се изчислява поотделно за всеки атом-кандидат и се използва като относителна вероятност при избора на един от тези кандидати. По-конкретно, генерира се случайно число в интервала от нула до сумата от всички P и се избира



Фиг. 2.3. Блок-схема на дифузионния Монте Карло алгоритъм.

атома, в чиито под-интервал е попаднало случайното число.

Друга важна разлика е в дефиницията на „съсед“. При ширококорешетъчния алгоритъм под „съсед“ се разбира радиус от една координационна сфера, а тук за „съсед“ се приема атом в радиус от три координационни сфери. Тази разлика се дължи на малкото количество празни възли в процеса на дифузия. При ширококорешетъчния алгоритъм използването на повече от една сфера би било разточително, докато тук това ускорява механизма на дифузия. Експериментално е проверено, че три координационни сфери представляват оптималният радиус за тази цел.

Температурата се управлява аналогично на ширококорешетъчния Монте Карло алгоритъм, по линейна формула (2.7).

Бързодействието на алгоритъма, макар и тук основният цикъл да е по-бавен отколкото при ширококорешетъчния алгоритъм, все пак позволява да се извършват милиони итерации в минута на стандартен персонален компютър.

2.2.4. Релаксация с метод на молекулярната динамика

Съществува практика [Myasnicenko и др., 2020] след като Монте Карло симулацията е приключила, да се извърши още една стъпка на релаксация с метод на молекулярната динамика (MD) за допълнително подобряване на енергията

на системата. В MD симулацията, времевите траектории на всички атоми в системата се следват в пространството чрез интегриране на нютоновите уравнения на движение. Силите се извличат като отрицателния градиент от междуатомния потенциал.

За целите на този дисертационен труд е избран така нареченият модифициран алгоритъм със скорост на Верле [Verlet, 1967; Verlet, 1968], където позициите, скоростите и ускоренията при итерация $t + \Delta t$ се изчисляват както следва:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t) \Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}(t) (\Delta t)^2 \quad (2.9)$$

$$\vec{v}(t + \frac{1}{2} \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \vec{a}(t) \Delta t \quad (2.10)$$

$$\vec{a}(t) = -\frac{\text{grad } U(\vec{r}(t))}{m}, \quad (2.11)$$

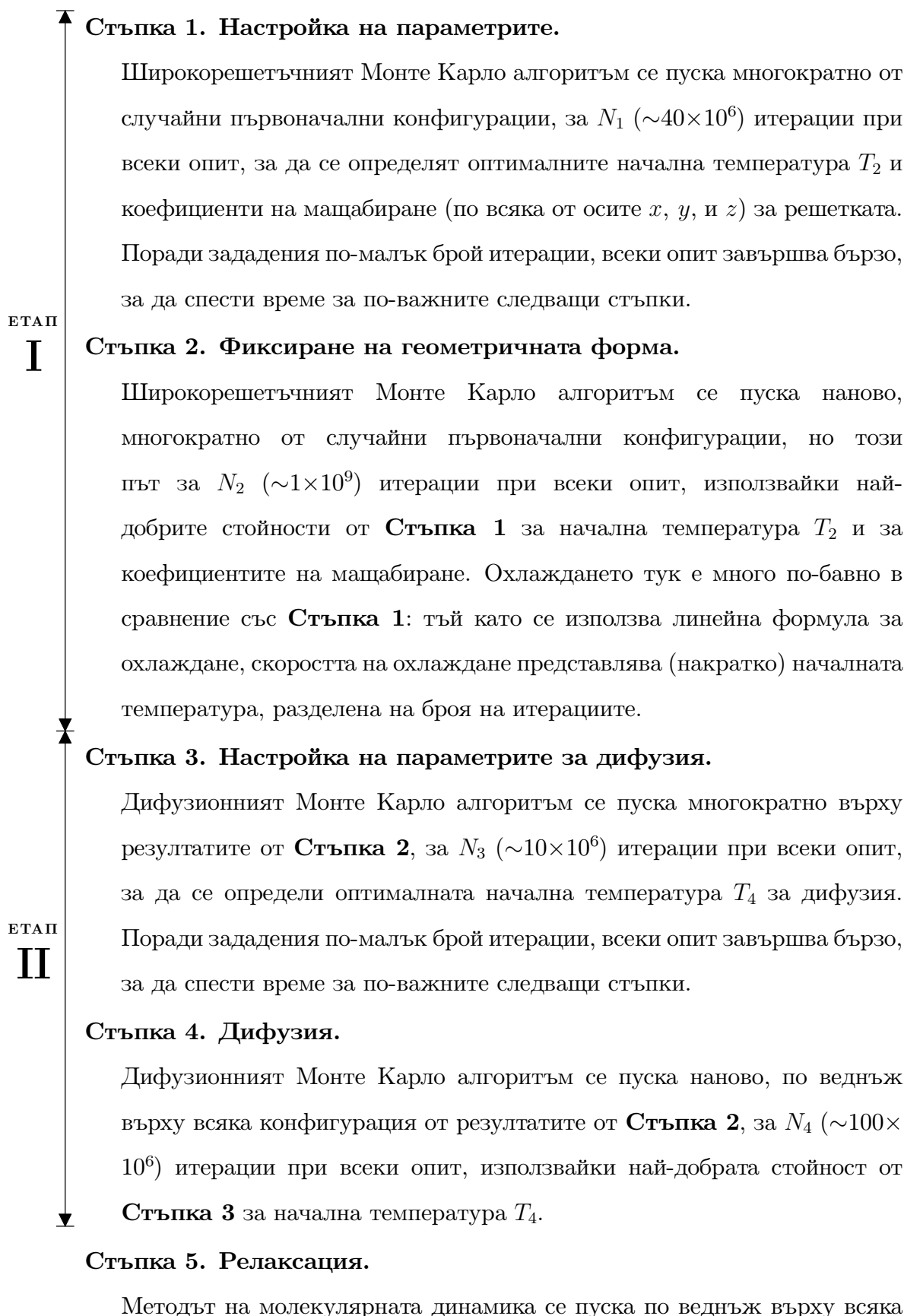
където $U(\vec{r}(t))$ е потенциалната енергия, а m е масата. Предимство на този метод е, че той се самостартира, т. е. не изисква специално третиране на схемата за числова интеграция около $t = 0$.

Началните скорости на атомите се избират произволно, като абсолютните им стойности се определят така, че общата кинетична енергия на системата да съответства на зададената температура. Смята се [Полухин и Ватолин, 1985], че въпросът с избора на началните скорости при моделирането на молекулярната динамика не е фундаментален, тъй като скоростите, съответстващи на дадена температура, се установяват само в няколко стъпки от еволюцията на системата. От друга страна, при прехода от моделиране на масивна фаза с помощта на периодични гранични условия към моделиране на малки обекти, става важно да се обърне внимание и на този въпрос и да се направи адекватен избор на първоначалното състояние на системата.

2.3. Двуетапният метод, комбиниращ съставните алгоритми

Отправната точка на това изследване е наблюдението, че комбинирането на двата Монте Карло алгоритъма по-горе може да доведе до по-добри резултати, отколкото следването на едноетапен подход.

В тази връзка се предлага комбиниран метод, който включва следните стъпки:



получена конфигурация от **Стъпка 4**, за да се подобри допълнително енергията на системата. MD симулациите се извършват в каноничния ансамбъл при 0,1 K, с времева стъпка от 0,5 fs. Като краен резултат, от получените конфигурации се избира тази с най-ниска енергия.

За **Стъпка 2**, първоначално се зарежда да има β (~ 4) атома в повече, отколкото е желаният брой атоми като краен резултат за наносплавта (тези β атома се разпределят пропорционално към всеки химичен елемент). След приключване на **Стъпка 2**, всички празни възли се изтриват, след което β атома се преобразуват в празни възли, които ще се използват като вакантни места по време на дифузията (тези β атома се избират произволно, но така че да се запази пропорцията между химичните елементи).

Тъй като предложеният метод не е детерминистичен, всяка от стъпките предполага да се пускат по няколко опита едновременно, за да се гарантира стабилно поведение. В крайна сметка се избира една конфигурация, но може да се визуализират и анализират и повече, в зависимост от това какви аспекти на конфигурациите представляват интерес за целта на дадено изследване.

2.3.1. Значение на стъпките в предложения метод

Основната работа на метода е съсредоточена в **Стъпка 2** и **Стъпка 4**.

Целта на **Стъпка 2** е да се получат енергийно-изгодни геометрични форми, подходящи за разглежданата наночастица, нанofilм или наножица върху дадената решетка. Затова се използва широка решетка и се позволява на атомите да се движат свободно по нея. Получените конфигурации от **Стъпка 2** също така имат до известна степен нискоенергийно поддръждане на атомите от двата метални елемента—това е основната стъпка на досегашния едноетапен подход, който настоящият дисертационен труд има за цел да подобри, добавяйки **Стъпка 4**.

При **Стъпка 4** геометричната форма е фиксирана и не се променя повече. Движението тук се извършва изключително чрез дифузия, като броят празни възли β е много малък (~ 4). Целта е да се постигне енергийно-изгодно поддръждане на атомите от двата химични елемента в рамките на вече фиксираната геометрична форма. Влиянието на добавянето на **Стъпка 4** върху качеството на резултатите

е изследвано подробно в Глава 3, откъдето ясно се вижда, че разделянето на изчислителните ресурси в определена пропорция между **Стъпка 2** и **Стъпка 4** води до значително по-добри резултати, отколкото използването на същото количество ресурси само върху **Стъпка 2**.

Стъпка 1 и **Стъпка 3** имат за цел да определят подходящата начална температура за съответния използван алгоритъм при конкретните условия на изследваната наночастица. По принцип, действието на алгоритмите със симулирано закаляване и качеството на резултатите им силно зависи от два основни параметъра: началната температура и графика на охлаждане. За алгоритмите, описани в 2.2.1 и 2.2.3, с линейна формула за охлаждане, скоростта на охлаждане е (приблизително казано) началната температура разделена на броя итерации. Ако използваме броя итерации като мярка за количеството използвани изчислителни ресурси, то тогава началната температура е основният параметър, регулиращ доколко тези ресурси се използват ефективно. В Глава 4 подробно се изследва влиянието на началната температура при симулираното закаляване за оптимизация на наночастици в условията на математическия модел на настоящия дисертационен труд. Установява се, че подходящата начална температура най-силно зависи от големината на решетката, но също така има известни разлики, в зависимост от химичните елементи и съотношението брой атоми / брой празни възли. Тъй като целта на този дисертационен труд е да представи алгоритъм, който може да се използва върху по-широк набор от решетки, с различни биметални наносплави, бе стигнато до заключението, че е добре при всеки отделен случай да се отделя известна част от изчислителните ресурси за определяне на подходяща начална температура. Това е смисълът на **Стъпка 1** и **Стъпка 3**. В Глава 3 е изследвано подробно дали конкретно начинът, по който са формулирани **Стъпка 1** и **Стъпка 3**, води до успешно регулиране на параметрите на съставните алгоритми за постигане на добри резултати при балансирано използване на изчислителните ресурси.

Целта на **Стъпка 5** е да се реализира релаксация на атомите в системата. Премахва се решетката и атомите, които до този момент са стегнати в решетка, се освобождават да се разхождат в своята околност според числова интеграция на нютоновите уравнения на движение, за да паднат в дъното на своя локален

минимум. Използва се много ниска температура, за да не се нарушава вече постигнатата атомна конфигурация, която е глобално енергийно-изгодна.

Стъпка 5 се разглежда като допълнителна стъпка в този метод, понеже атомната конфигурация, която е определяща за свойствата на частицата, на практика не се променя. От значение е единствено, че се променя числовата стойност на потенциалната енергия, което позволява да се сравняват коректно резултати между решетки с различни структури или резултати постигнати чрез други методи.

2.4. Изводи

В тази глава е описан математическият модел, съставните алгоритми и тяхната комбинация в двуетапен метод за намиране на стабилни конфигурации на биметални наноструктури.

Математическият модел представя наноструктурата като съвкупност от атоми върху дадена решетка, взаимодействащи чрез ТВ-потенциал. За работа с наножици и нанofilми са дефинирани периодични гранични условия.

Включени са 3 алгоритъма: широкорешетъчен алгоритъм за симулирано закаляване, дифузионен Монте Карло алгоритъм и алгоритъм за релаксация с метод на молекулярната динамика. Бързодействието на Монте Карло алгоритмите се осигурява посредством използването на структури от данни и стратегия за предварителна обработка, която значително повишава ефикасността им.

Като комбинация от тези алгоритми е формулиран основният метод на настоящия дисертационен труд. Той се състои от 2 етапа и 5 стъпки, като различните стъпки са аранжирани така, че методът сам настройва подходящо най-важните си параметри. В описанието са дадени примерни стойности на повечето параметри, с изключение на началната температура, която се разглежда подробно в следващите глави.

ГЛАВА 3

ЧИСЛОВО ТЕСТВАНЕ НА ДВУЕТАПНИЯ МЕТОД ЗА ОПТИМИЗАЦИЯ НА БИМЕТАЛНИ НАНОСТРУКТУРИ

В тази глава са описани резултатите от числови експерименти с предложения двуетапен метод за оптимизация на биметални наноструктури. Проведените експерименти имат за цел:

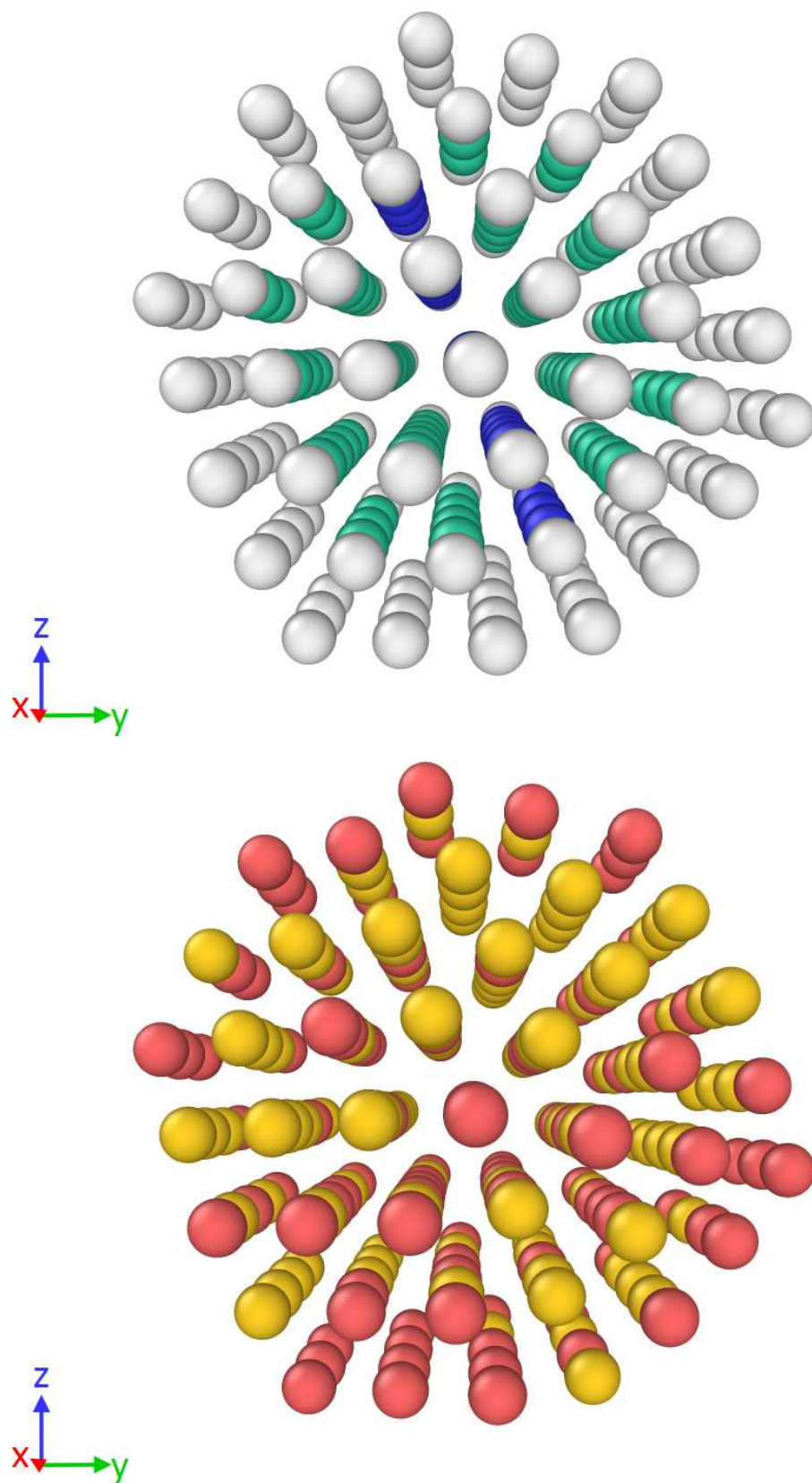
- да се провери дали предложеният двуетапен подход е значително подобрение спрямо следването на едноетапен подход;
- да се определи оптималната пропорция за разпределяне на изчислителните ресурси между двата етапа;
- да се провери дали предложената конкретна форма на метода в 5 стъпки води до успешно регулиране на параметрите на съставните алгоритми.

Всички експерименти в тази глава и всички използвани означения се отнасят до метода, както е описан на стр. 37.

Резултатите са публикувани в [Mikhov и др., 2020; Mikhov и др., 2022].

3.1. Условия на тестване

Освен където е посочено друго, всички опити са извършени за $\text{Au}_{100}\text{Ag}_{100}$ наночастица (общо 200 атома; злато и сребро в съотношение 1:1), върху решетка с форма на двойна бипирамида, състояща се от 309 възела. Една примерна конфигурация на тази частица е илюстрирана на фиг. 3.1. Използваните стойности на параметрите за изчисление на потенциалната енергия (2.2)–(2.3) са дадени в табл. 3.1.



Фиг. 3.1. Една примерна конфигурация на $\text{Au}_{100}\text{Ag}_{100}$ наночастица. Горно изображение: синьо – fcc-атоми, зелено – hcp-атоми, сиво – неопределени атоми. Долно изображение: жълто – Au атоми, червено – Ag атоми.

Табл. 3.1. Стойности на параметрите на потенциалната енергия.

	$r_{0,ab}$	A_{ab}	p_{ab}	ξ_{ab}	q_{ab}
$a = \text{Au}, b = \text{Au}$	2,8838	0,2061	10,2290	1,7900	4,0360
$a = \text{Ag}, b = \text{Ag}$	2,8895	0,1028	10,9280	1,1780	3,1390
$a = \text{Au}, b = \text{Ag}$	2,8880	0,1545	10,5756	1,4840	3,5732

Тъй като всички тестове се извършват върху една и съща решетка, за да се опрости работният процес, вместо релаксация с MD (**Стъпка 5**), всички сравнения на крайни решения в тази глава са правени след прилагане на допълнително мащабиране на решетката (с отделни коефициенти за всяка координатна ос x , y и z).

Тестовите са проведени на настолен персонален компютър с процесор Intel Core i3-9300 (базова честота 3,70 GHz, максимална 4,30 GHz; влиза в продажба през 2019 г.), като е използвано едно ядро за всеки пуск. Времетраенето на изчисленията е приблизително 0,6 s за 1 милион итерации на широкорешетъчния алгоритъм и 12 s за 1 милион итерации на дифузионния алгоритъм. Общото времетраене за изпълнение на **Стъпки 2+4** от един типичен опит (напр. $N_2 = 1226 \times 10^6$, $N_4 = 128 \times 10^6$) е 37 минути. Използваните алгоритми не изискват много оперативна памет.

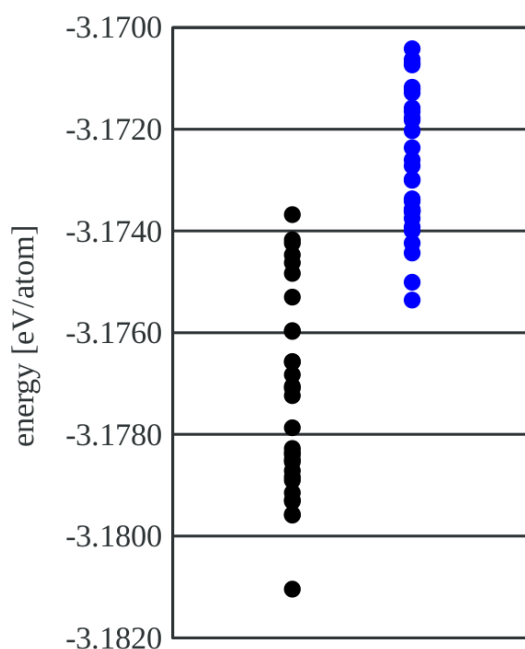
Очаква се, че за други химични състави и други решетки тези резултати ще останат валидни, макар и не със същите конкретни стойности на температурата. Това е наблюдавано при предварителните тестове, осъществявани в процеса на планиране на параметрите на това изследване, затова и бе предпочетено основната част от експериментите в тази глава да се проведат на една решетка. Все пак, в 3.5 е повторен един от експериментите и на друга решетка, за допълнително потвърждение.

3.2. Сравнение на двуетапния метод с използването само на широкорешетъчния алгоритъм

Първата задача е да се направи коректно сравнение между предложения метод и досегашния подход с използване само на широкорешетъчния алгоритъм.

Резултатите от това сравнение са представени на фиг. 3.2. Точките от лявата страна представляват постигнати стойности на потенциалната енергия от пускове на комбинирания метод (**Стъпки 1–4**). Точките от дясната страна са пускове само на първия етап на метода (**Стъпки 1–2**), но за по-голям брой итерации и при $\beta = 0$. Броят на итерациите е избран така, че средното времетраене на един опит (засечено от независим часовник) в двата случая да е приблизително еднакво.

Вижда се, че двуетапният подход води до значително подобрене. Има известно застъпване, където по-успешните пускове на едноетапния метод дават сходни резултати с по-неуспешните пускове на двуетапния метод, но то не е голямо.



(черни) точки от лявата страна: комбинираният метод 30 опита	(сини) точки от дясната страна: само широкорешетъчният алгоритъм 30 опита
Стъпка 1: $N_1 = 40 \times 10^6$ Стъпка 2: $N_2 = 1226 \times 10^6$; $T_2 = 2500$ K; $\beta = 4$ Стъпка 3: $N_3 = 17 \times 10^6$ Стъпка 4: $N_4 = 128 \times 10^6$; $T_4 = 1400$ K	Стъпка 1: $N_1 = 40 \times 10^6$ Стъпка 2: $N_2 = 4 \times 10^9$; $T_2 = 2500$ K; $\beta = 0$ (така че общото времетраене да е същото като от лявата страна)

Фиг. 3.2. Сравнение на двуетапния метод (**Стъпки 1–4**) с използването само на широкорешетъчният алгоритъм (**Стъпки 1–2**).

Както средните, така и най-ниските стойности са по-добри при двуетапния метод и 30 пуска са повече от достатъчно за да се гарантира намирането на по-нисък минимум с двуетапния метод.

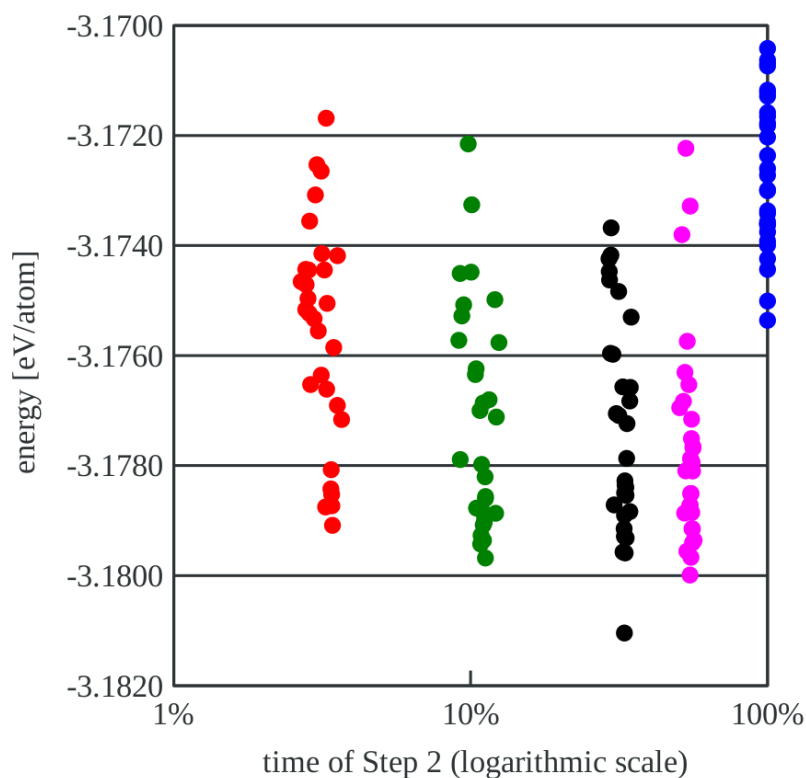
3.3. Определяне на оптималната пропорция за разпределяне на изчислителните ресурси между двата етапа

Ако приемем, че **Стъпка 1** и **Стъпка 3** отнемат само малко, но постоянно количество време, то проблемът за разпределението на изчислителните ресурси между двата етапа се свежда до определяне на оптималната пропорция между броя итерации N_2 за **Стъпка 2** и N_4 за **Стъпка 4**.

На фиг. 3.3 са показани резултатите от тестове с различни стойности на N_2 и N_4 . За да бъде сравнението коректно, стойностите са избирани така, че общото време за изпълнение за всеки опит да бъде приблизително еднакво. На фигурата са нанесени реалните стойности на изразходеното време (засечено от независим часовник), представено под формата на пропорция: времето t_2 , прекарано в **Стъпка 2**, разделено на времето t_{2+4} , прекарано в **Стъпки 2+4**.

Не е показано на фигурата, но отбелязваме, че средното общо изразходено време t_{2+4} наистина бе приблизително еднакво за различните колони от данни, в рамките на $\pm 5\%$, като третата (черна) колона всъщност отне по-малко време (-2%), въпреки че очевидно произвежда най-добрите решения. Това дава допълнително основание да се приеме, че при тестваните условия стойностите $N_2 = 1226 \times 10^6$ и $N_4 = 128 \times 10^6$ (съответстващи на $t_2/t_{2+4} = 30\%$) са най-успешни.

От фигурата ясно се вижда, че застъпването между втората, третата и четвъртата колона е голямо. Това означава, че няма остър недостиг на изчислителни ресурси при единия от двата алгоритъма (каквото има да речем при най-лявата и най-дясната колона). Освен това, изглежда, че избраното общо време t_{2+4} е достатъчно, за да могат и двата алгоритъма да стигнат до своеобразното насищане, където влагането на повече изчислителни ресурси в един опит не води до съществено подобряване на резултатите. Това е допълнителен аргумент, че



1-ва (червена), 2-ра (зелена), 3-та (черна), 4-та (розова) колони от точки: комбинираният метод по 30 опита във всяка колона
Стъпка 1: $N_1 = 40 \times 10^6$ Стъпка 2: $N_2 = 125 \times 10^6, 400 \times 10^6, 1226 \times 10^6, 2052 \times 10^6; T_2 = 2500 \text{ K}; \beta = 4$ Стъпка 3: $N_3 = 17 \times 10^6$ Стъпка 4: $N_4 = 184 \times 10^6, 170 \times 10^6, 128 \times 10^6, 86 \times 10^6; T_4 = 1400 \text{ K}$
най-дясна (синя) колона от точки: само широкорешетъчният алгоритъм 30 опита
(същата като на фиг. 3.2, показана тук за сравнение)

Фиг. 3.3. Сравнение на различни разпределения на времето между двата етапа, т. е. различни пропорции на времето, прекарано в **Стъпка 2**, спрямо общото време, прекарано в **Стъпки 2+4** за един опит.

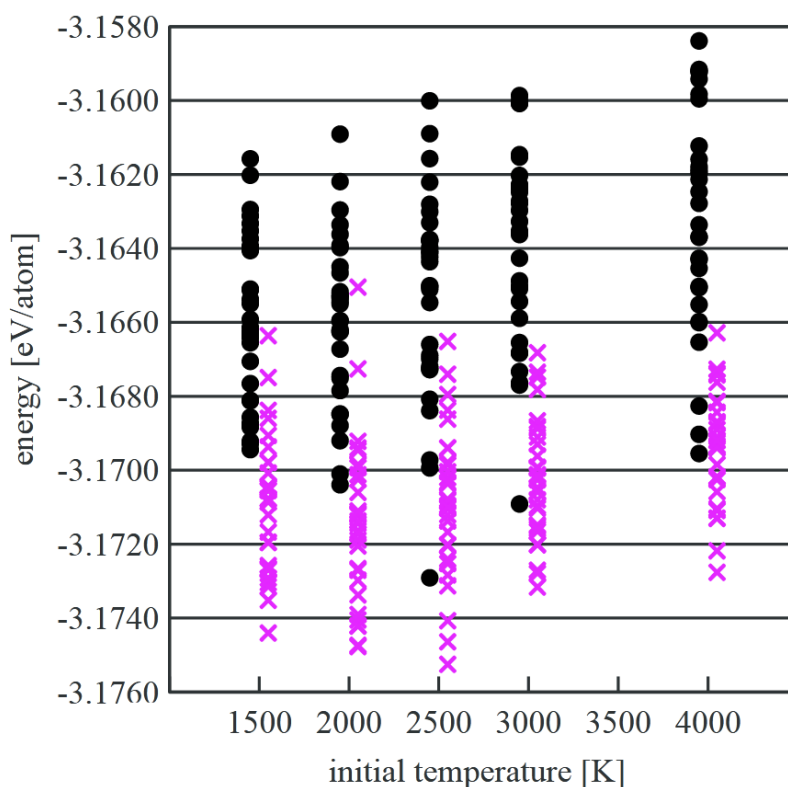
сравнението е коректно, защото при едно реално изследване за търсене на минимум, се очаква, че ще се вложат достатъчно ресурси за постигне на такова насищане.

В заключение, може да се каже, че като цяло е добра стратегия да се разпределят 30% от изчислителните ресурси за **Стъпка 2** и 70% за **Стъпка 4**.

3.4. Тестване на подхода за определяне на начална температура

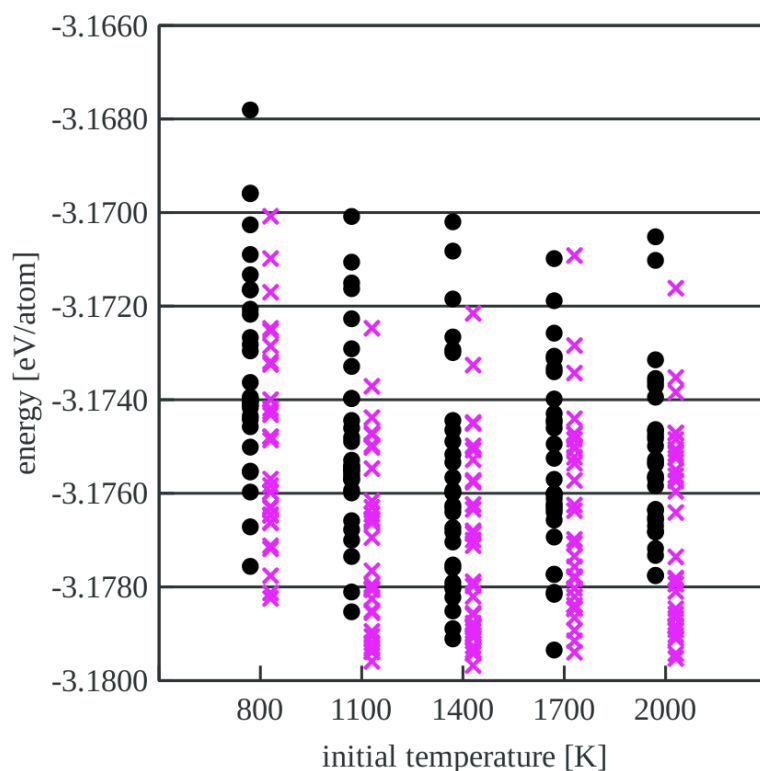
Този числов експеримент има за цел да провери дали подходът за настройка на началната температура в **Стъпка 1** и **Стъпка 3** е правилен. В тези предварителни стъпки, стойностите на T_2 и T_4 се определят при високи скорости на охлаждане, за да се използват по-късно в **Стъпка 2** и **Стъпка 4** при много по-ниски скорости на охлаждане. Това е коректно само ако оптималните начални температури при високите скорости продължават да са оптимални и при ниските скорости.

На фиг. 3.4 и фиг. 3.5 са показани резултати от работата, съответно, на широкорешетъчния алгоритъм и на дифузионния алгоритъм при различни начални температури и при различни скорости на охлаждане. На фигурите, точките и хиксовете съответстват на еднакви температури, но за да се виждат по-ясно, са



Широкорешетъчният алгоритъм. За всяка начална температура:	
(черни) точки от лявата страна: бързо охлаждане (40×10^6 итерации) 30 опита	(розови) хиксове от дясната страна: бавно охлаждане (400×10^6 итерации) 30 опита

Фиг. 3.4. Сравнение на оптималната начална температура за широкорешетъчния алгоритъм при бързо охлаждане и при бавно охлаждане.



Дифузионният алгоритъм. За всяка начална температура:	
(черни) точки от лявата страна: бързо охлаждане (17×10^6 итерации) 30 опита	(розови) хиксове от дясната страна: бавно охлаждане (170×10^6 итерации) 30 опита

Фиг. 3.5. Сравнение на оптималната начална температура за дифузионния алгоритъм при бързо охлаждане и при бавно охлаждане.

изместени леко наляво, съответно леко надясно.

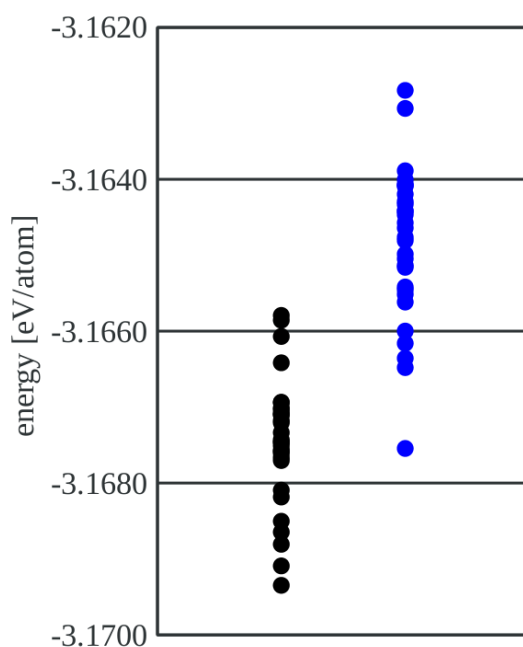
Вижда се, че началните температури, даващи най-добри резултати, са $T_2 = 2500$ K и $T_4 = 1400$ K. Важното тук е не толкова тези конкретни стойности, колкото фактът, че тези температури са оптимални независимо от голямата разлика в скоростта на охлаждане.

Отбелязваме още, че за тази решетка разликите в резултатите между началните температури изглеждат малки, до степен, че почти всяка температура от избрания диапазон може да бъде адекватна (при пускане на достатъчен брой опити). В Глава 4 обаче се вижда, че при по-големи решетки и повече атоми, влиянието на началната температура става по-драматично и тогава предимството от познаването на най-добрата начална температура преди изпълнението на основните стъпки от метода става и по-съществено.

3.5. Тестване върху алтернативна решетка

За допълнително потвърждение на ефекта от предложения метод, експериментът от 3.2 е повторен върху алтернативна решетка. Използвана е икосаедрична решетка с 309 възела, като изследваният химичен състав $\text{Au}_{100}\text{Ag}_{100}$ остава същият.

Резултатите са показани на фиг. 3.6. Подобно на предишните експерименти, наблюдава се известно застъпване между по-успешните пускове на едноетапния метод с по-неуспешните пускове на двуетапния метод, но предимството на двуетапния метод за намиране на минимум е ясно изразено.



(черни) точки от лявата страна: комбинираният метод 30 опита	(сини) точки от дясната страна: само ширококорешетъчният алгоритъм 30 опита
Стъпка 1: $N_1 = 40 \times 10^6$ Стъпка 2: $N_2 = 1200 \times 10^6$; $T_2 = 2500 \text{ K}$; $\beta = 4$ Стъпка 3: $N_3 = 13 \times 10^6$ Стъпка 4: $N_4 = 130 \times 10^6$; $T_4 = 1400 \text{ K}$	Стъпка 1: $N_1 = 40 \times 10^6$ Стъпка 2: $N_2 = 4 \times 10^9$; $T_2 = 2500 \text{ K}$; $\beta = 0$ (така че общото времетраене да е същото като от лявата страна)

Фиг. 3.6. Резултати за икосаедрична решетка: сравнение на двуетапния метод (Стъпки 1–4) с използването само на ширококорешетъчния алгоритъм (Стъпки 1–2).

3.6. Изводи

В резултат от направените експерименти, може да се твърди, че предложения двуетапен метод за оптимизация на биметални наноструктури представлява значително подобрение спрямо следването на едноетапен подход, а конкретната му формулировка в 5 стъпки на стр. 37 е уместна и води до успешно регулиране на параметрите. Най-подходящата пропорция за разпределяне на изчислителните ресурси между двата етапа е 30% за широкорешетъчния алгоритъм и 70% за дифузионния алгоритъм.

Има и други важни параметри, които трябва да се имат предвид. Например, при симулираното закаляване често е изгодно да се използва по-сложен график за охлаждане, както и от време на време да се прави рестартиране. Това може да представлява основа за подобряване на предложения метод. Очаква се тези съображения да станат по-важни, когато се изследват частици с по-голям брой атоми.

ГЛАВА 4

ВЛИЯНИЕ НА НАЧАЛНАТА ТЕМПЕРАТУРА ВЪРХУ ШИРОКОРЕШЕТЪЧНИЯ АЛГОРИТЪМ ЗА СИМУЛИРАНО ЗАКАЛЯВАНЕ

В тази глава се обръща особено внимание на началната температура на широкорешетъчния алгоритъм, описан в 2.2.1. При алгоритмите със симулирано закаляване, един от най-важните параметри е стойността на началната температура. От една страна, тя трябва да е достатъчно висока, за да се позволи на системата да изследва различни глобални конфигурации, без да попада в локален минимум твърде рано. Но от друга страна, задаването на твърде висока температура е прехосване на ресурси: по-ниската начална температура позволява намирането на решение с по-малко Монте Карло итерации.

Това не е само въпрос на наличие на изчислителни ресурси. Важен фактор е скоростта на охлаждане—за колко време ще се позволи на системата да престои на определена температура. Освен това, алгоритъмът не е детерминистичен и се очаква да бъде пускан многократно с различни последователности от случайни числа, за да може системата да изследва различни пътеки от преходи и накрая да се избере най-доброто решение. Това означава, че е необходим компромис: при еднакъв брой изчислителни ресурси, дали те да бъдат използвани за задаване на по-висока начална температура, за задаване на по-бавна скорост на охлаждане или за пускане на повече на брой опити.

Определена фиксирана стойност на началната температура може да е висока за някои входни данни, но да не е достатъчно висока за други. При оптимизирането на наночастици, фактори, които могат да имат влияние, са вида и големината на

частицата, както и вида и големината на решетката. Настоящата глава изследва тези фактори. Разгледан е по-широк набор от вариации, за да се определи какво влияние техните комбинации оказват върху проблема.

Широкорешетъчният алгоритъм има за основна цел да намери енергийно-изгодна геометрична форма на изследваната частица, а подредбата на атомите от два химични елемента в рамките на тази геометрична форма, както се вижда от резултатите от Глава 3, е по-добре да се усъвършенства с алгоритъм за дифузия. Затова тази глава не се занимава с биметалния състав, а се фокусира върху монометални наночастици. Целта е да се изолира по-ясно влиянието на всеки от останалите фактори: вид метал, брой атоми, вид решетка, големина на решетката.

На резултатите от тази глава се базира решението двуетапният метод, предложен в 2.3, да бъде формулиран конкретно по дадения начин в 5 стъпки. Също така, те представляват ориентир за диапазона от температури, подходящи за започване на **Стъпка 1**. Освен това, те имат приложение отделно от двуетапния метод, тъй като могат да се използват при изследвания, свързани с оптимизацията на монометални наноструктури.

Резултатите от тази глава са публикувани в [Mikhov и др., 2021].

4.1. Избор на химични елементи

Съществува огромно разнообразие от метали и техните сплави, чиито наночастици представляват интерес за изследване и възниква необходимост за оптимизация на техните стабилни атомни конфигурации. Настоящият дисертационен труд няма за цел да се фокусира върху конкретни метали, а се стреми да постигне резултати, приложими при различни условия. По тази причина, за тестване са избрани сребро и кобалт—химични елементи със силно различни характеристики.

Сребърните наноклъстери са особено гореща тема, поради приложението им за катализа, фотография, електронни материали и метални сплави [Huang и др., 2011]. Те представляват интерес поради техните уникални свойства, например оптични, антимикробни и електрически свойства, зависещи от размера и формата

им [Iragani и др., 2014].

Кобалтовите наночастици могат да се използват за създаване на контраст в изображенията при магнитно-резонансната томография (MRI), за екраниране на електромагнитни вълни при клетъчните телефони, за магнитно съхранение с висока плътност и в други промишлени устройства [US Research Nanomaterials, Inc., 2009].

4.2. Условия на тестване

Параметрите на изследването са обобщени на табл. 4.1. Избрани са 3 вида решетки, всяка с по 2 варианта с различен размер. На всяка от тези 6 решетки са поставени

Табл. 4.1. Параметри на числовите експерименти.

Решетки	3 „малки“ варианта: икосаедрична решетка с 1415 възела бикубоектаедрична решетка с 1415 възела декаедрична решетка с 1415 възела 3 „големи“ варианта: икосаедрична решетка с 10179 възела бикубоектаедрична решетка с 10179 възела декаедрична решетка с 17885 възела
Наночастици	17 варианта на сребро: $\text{Ag}_{150}, \text{Ag}_{160}, \dots, \text{Ag}_{310}$ (поставяни на всички решетки) 6 варианта на кобалт: $\text{Co}_{150}, \text{Co}_{160}, \dots, \text{Co}_{200}$ (поставяни на всички решетки) 10 по-големи варианта на сребро: $\text{Ag}_{620}, \text{Ag}_{940}, \text{Ag}_{1100}, \text{Ag}_{1260}, \text{Ag}_{1420},$ $\text{Ag}_{1740}, \text{Ag}_{2060}, \text{Ag}_{2380}, \text{Ag}_{2700}, \text{Ag}_{3000}$ (поставяни само на „големите“ решетки)
R_{cut}	$\sqrt{5,5} \times r_0 \approx 0,6782 \text{ nm}$ (за Ag), $0,5879 \text{ nm}$ (за Co)
Начална температура T_0	4 „горещи“ варианта: 2000 K, 3000 K, 4000 K, 5000 K (за всички решетки) 2 „хладни“ варианта: 1000 K, 1500 K (само за „малките“ решетки)
Скорост на охлаждане	$-7 \times 10^{-5} \text{ K/итерация}$
Промяна на температурата	веднъж на всеки 10 000 итерации
Общ брой итерации	колкото е необходимо (между 14×10^6 и 72×10^6 на опит)
Брой опити	30 опита за всеки вариант (като резултат е дадено средното аритметично)

поотделно наночастици от сребро (Ag) и кобалт (Co), варирайки броя на атомите от Ag₁₅₀ до Ag₃₁₀ и от Co₁₅₀ до Co₂₀₀ със стъпка 10. Тези размери са избрани да съответстват на размерите, за които са налични данни с известни минимума [Cambridge Cluster Database]. Освен това, тествани са и 10 по-големи сребърни частици (от Ag₆₂₀ до Ag₃₀₀₀) на трите големи решетки.

Началната температура (T_0) е тествана в диапазона 1000–5000 K за по-малките решетки и 2000–5000 K за по-големите.

За всеки вариант са направени 30 пуска на широкорешетъчния Монте Карло алгоритъм и като резултат на дадения вариант е прието средното аритметично от потенциалните енергии на получените крайни конфигурации. Общият брой пускове възлиза на 24 300.

Тестовите са проведени на настолен персонален компютър с процесор Intel Core i5-2500 3,30 GHz, като е използвано 1 ядро за всеки пуск. Времетраенето на изчисленията е приблизително 820 000 итерации/сек. или около 2 мин. за пуск.

Използваните стойности на параметрите за изчисление на потенциалната енергия (2.2)–(2.3) са дадени в табл. 4.2.

Табл. 4.2. Стойности на параметрите на потенциалната енергия.

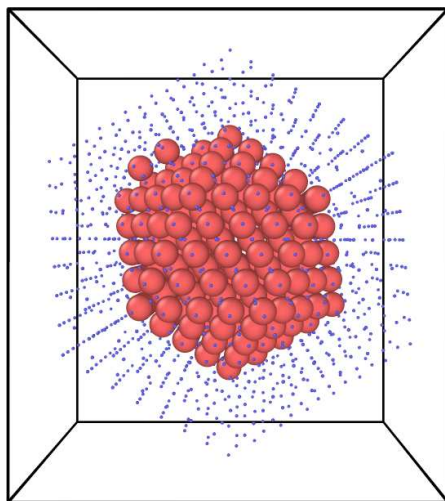
	$r_{0,ab}$	A_{ab}	p_{ab}	ξ_{ab}	q_{ab}
$a = \text{Ag}, b = \text{Ag}$	2,892	0,1031	10,850	1,1895	3,1800
$a = \text{Co}, b = \text{Co}$	2,507	0,0950	11,604	1,4880	2,2860

4.3. Резултати

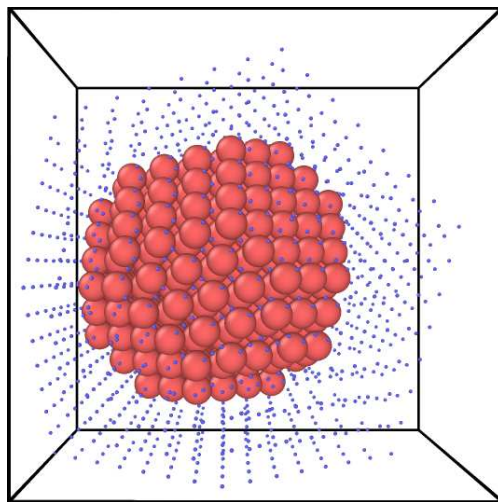
Някои от получените решения са показани на фиг. 4.1–4.4. На фигурите червените кълба изобразяват Ag атоми, а сините точки са празни възли.

Резултатите за потенциалната енергия при различните стойности на начална температура са показани за различните наночастици и решетки на фиг. 4.5–4.9.

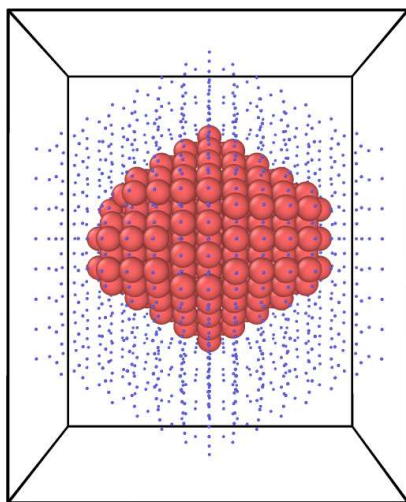
За малките Ag наночастици върху малки решетки (фиг. 4.5) резултатите за



а) икосаедрична решетка с 1415 възела

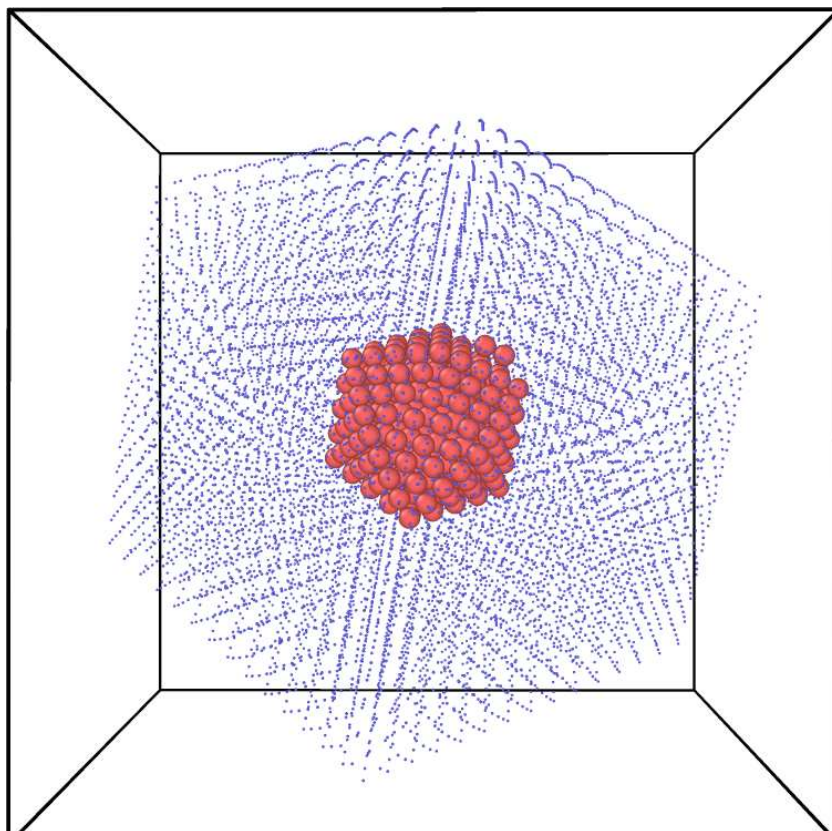


б) бикубоктаедрична решетка с 1415 възела



в) декаедрична решетка с 1415 възела

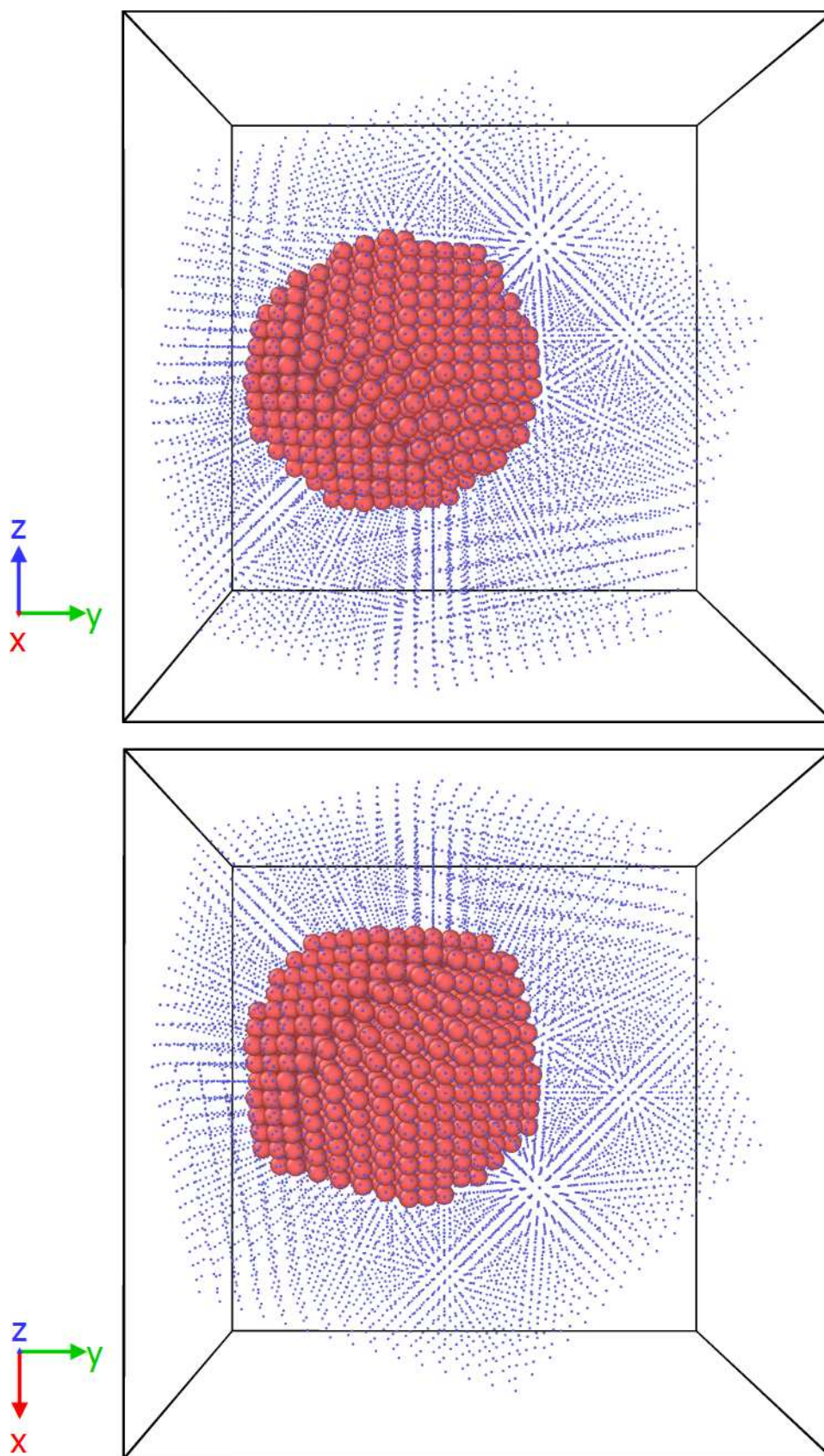
Фиг. 4.1. Някои от получените решения за Ag_{310} на малките решетки.



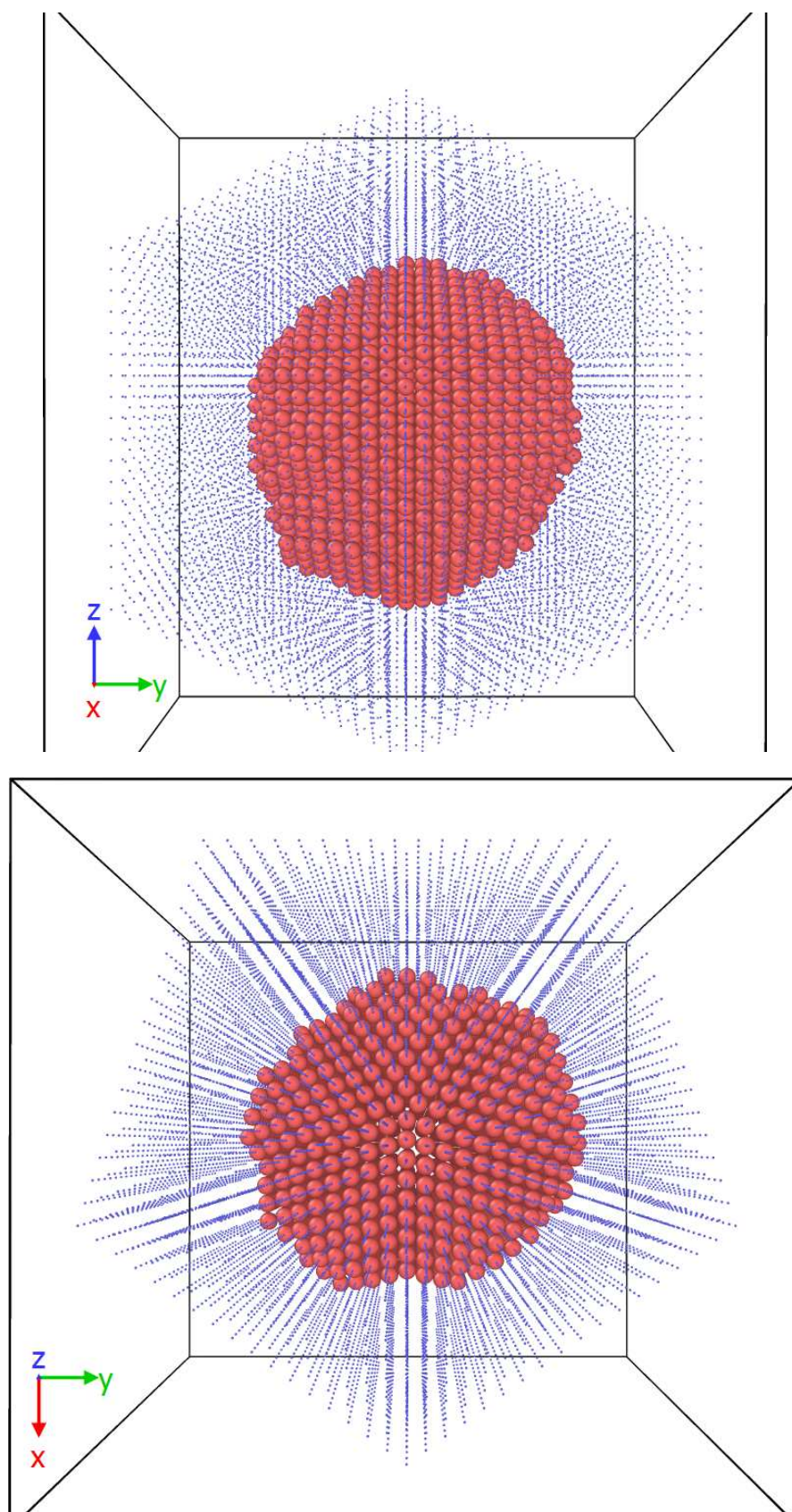
Фиг. 4.2. Едно получено решение за Ag_{310} на икосаедричната решетка с 10179 възела.

$T_0 = 5000 \text{ K}$, 4000 K и 3000 K напълно се припокриват с тези за 2000 K . Разликата между 2000 K и 1500 K е съвсем малка, а между 1500 K и 1000 K вече има голяма разлика. Това означава, че оптималната начална температура тук е или 2000 K , или 1500 K .

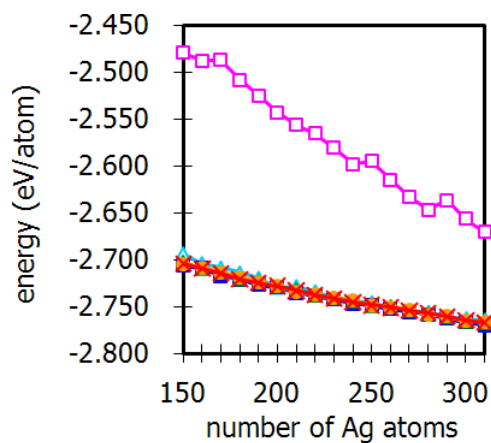
Значима ли е разликата между 2000 K и 1500 K ? Отбелязваме, че всяка точка на фиг. 4.5 представлява средната стойност на енергията от 30 опита. При действителното използване на алгоритъма се очаква той да бъде пускан многократно, за да се намери минималното решение и тогава интерес представляват по-успешните пускания, а не средното само по себе си. В настоящия експеримент средните стойности при $T_0 = 2000 \text{ K}$ и 1500 K са доста близки, но $T_0 = 2000 \text{ K}$ последователно намира по-добри минимума от $T_0 = 1500 \text{ K}$. Това е частично илюстрирано на фиг. 4.10, където са нанесени всички пускове. Следователно тук най-подходящата начална температура е 2000 K .



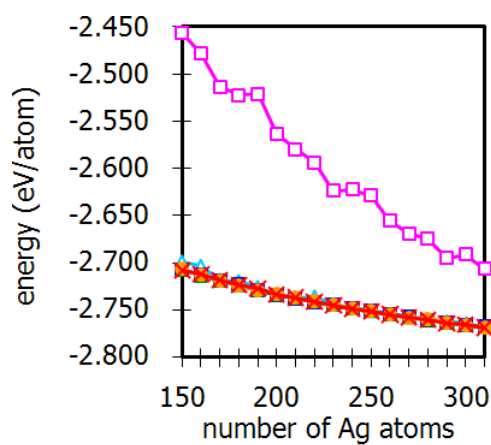
Фиг. 4.3. Едно получено решение за Ag_{1100} на бикубоктаедричната решетка с 10179 възела, гледано от два различни ъгъла.



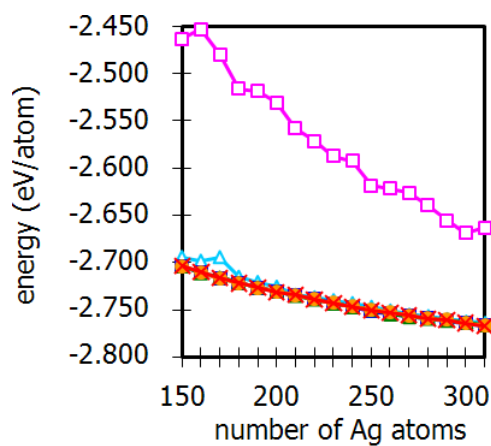
Фиг. 4.4. Едно получено решение за Ag₃₀₀₀ на декаедричната решетка с 17885 възела, гледано от два различни ъгъла.



а) икосаедрична решетка с 1415 възела



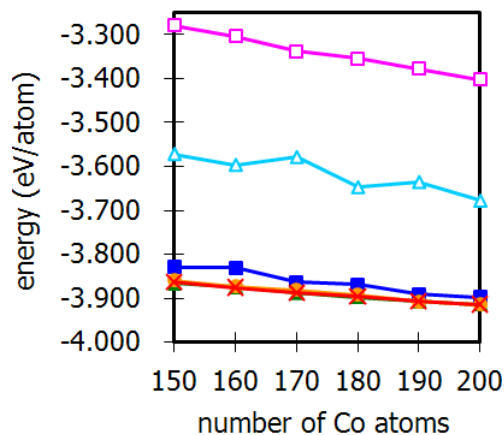
б) бикубоктаедрична решетка с 1415 възела



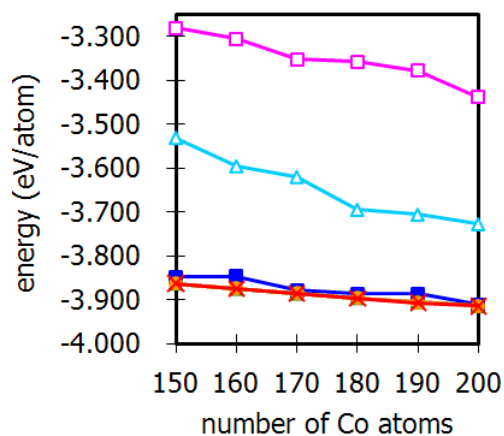
в) декаедрична решетка с 1415 възела

—□— $T_0=1000\text{K}$
 —△— $T_0=1500\text{K}$
 —■— $T_0=2000\text{K}$
—▲— $T_0=3000\text{K}$
 —●— $T_0=4000\text{K}$
 —×— $T_0=5000\text{K}$

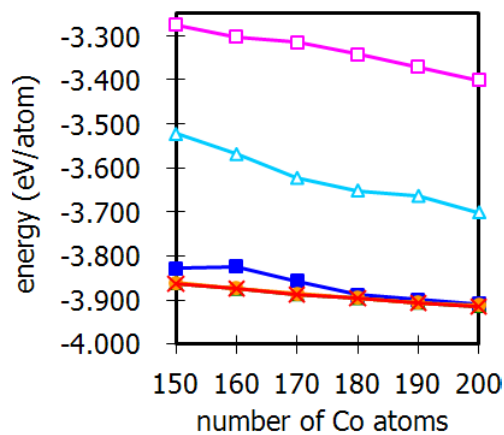
Фиг. 4.5. Влияние на началната температура върху качеството на решението за малките размери сребро на малките решетки.



а) икосаедрична решетка с 1415 възела



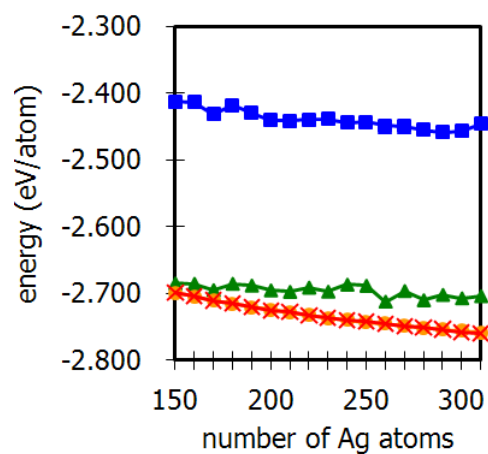
б) бикубоктаедрична решетка с 1415 възела



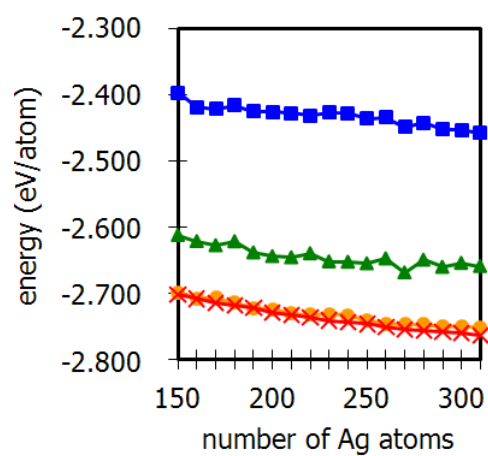
в) декаедрична решетка с 1415 възела

$\square$ $T_0=1000K$ $\triangle$ $T_0=1500K$ $\blacksquare$ $T_0=2000K$
 $\blacktriangle$ $T_0=3000K$ $\circ$ $T_0=4000K$ $\times$ $T_0=5000K$

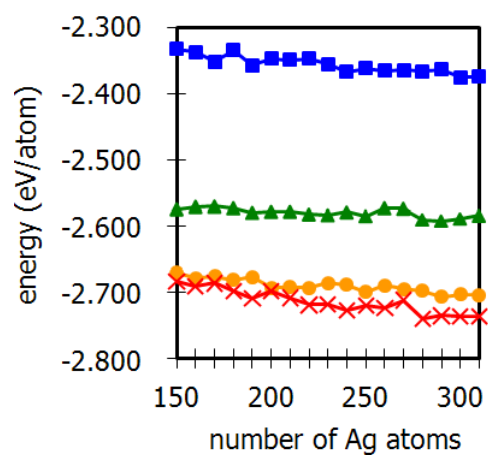
Фиг. 4.6. Влияние на началната температура върху качеството на решението за кобалт на малките решетки.



а) икосаедрична решетка с 10179 възела



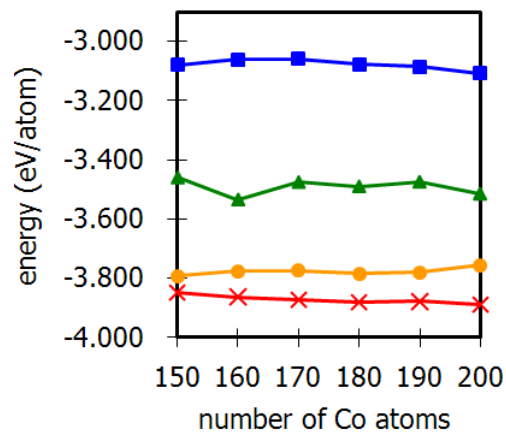
б) бикубоктаедрична решетка с 10179 възела



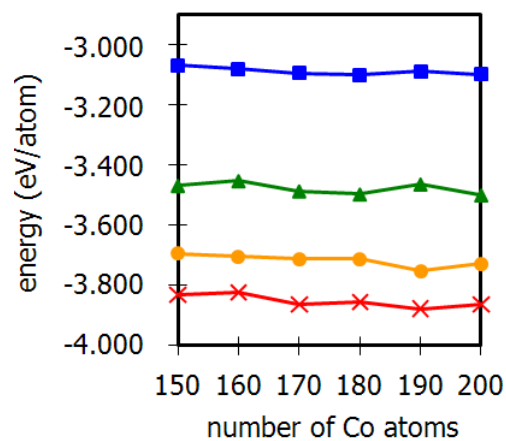
в) декаедрична решетка с 17885 възела

—■— $T_0=2000\text{K}$ —▲— $T_0=3000\text{K}$ —●— $T_0=4000\text{K}$ —×— $T_0=5000\text{K}$

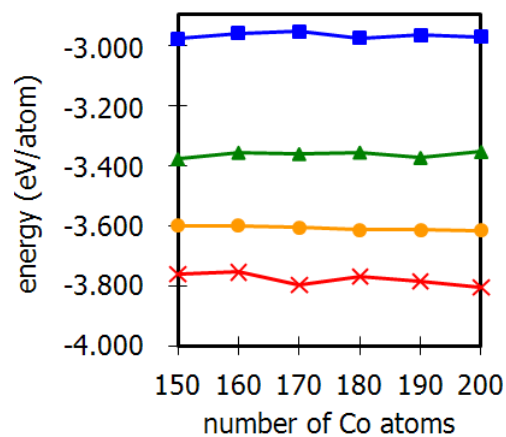
Фиг. 4.7. Влияние на началната температура върху качеството на решението за малките размери сребро на големите решетки.



а) икосаедрична решетка с 10179 възела



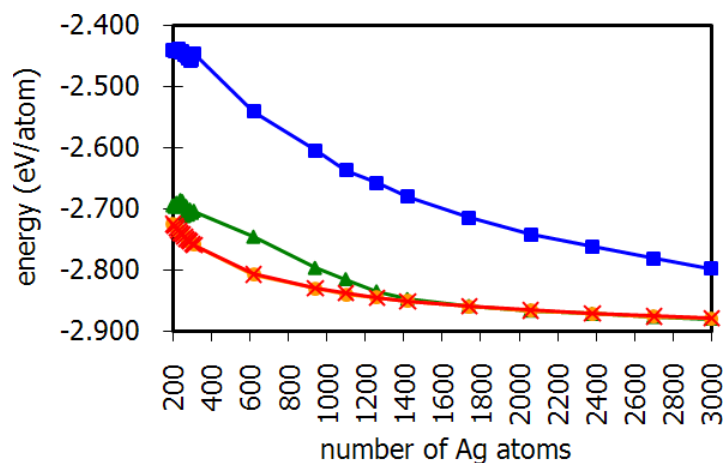
б) бикубоктаедрична решетка с 10179 възела



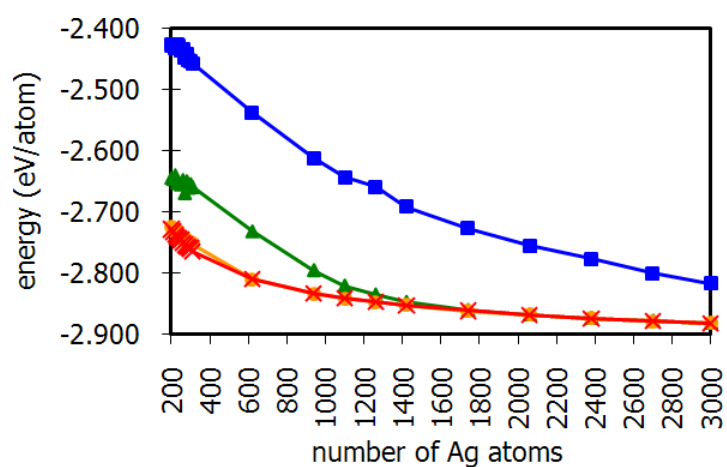
в) декаедрична решетка с 17885 възела

—■— $T_0=2000K$ —▲— $T_0=3000K$ —●— $T_0=4000K$ —×— $T_0=5000K$

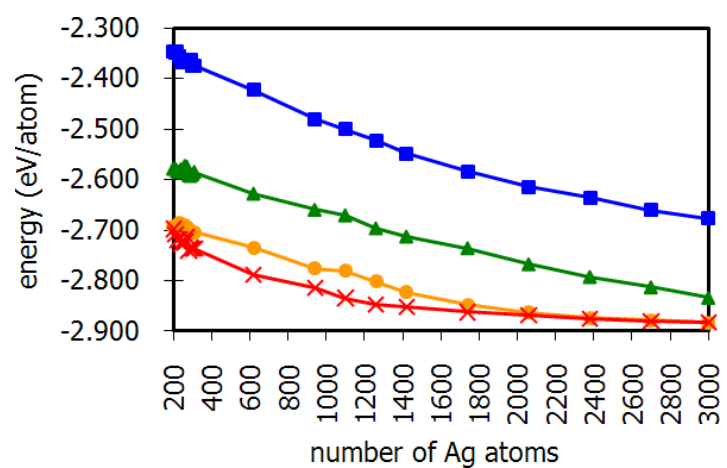
Фиг. 4.8. Влияние на началната температура върху качеството на решението за кобалт на големите решетки.



а) икосаедрична решетка с 10179 възела



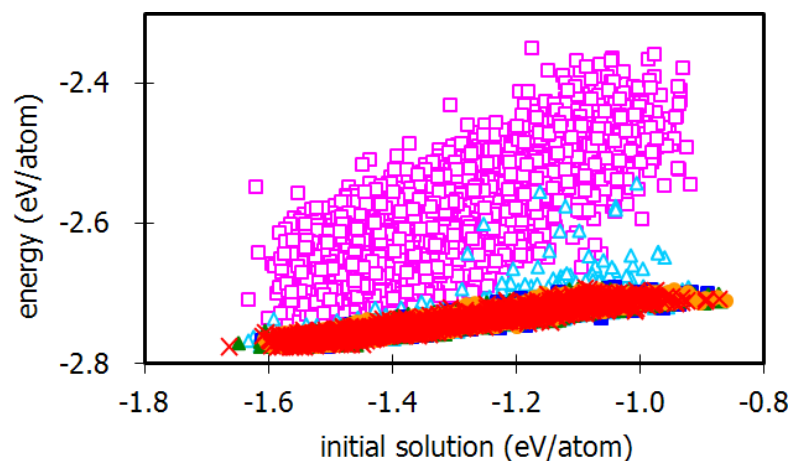
б) бикубоктаедрична решетка с 10179 възела



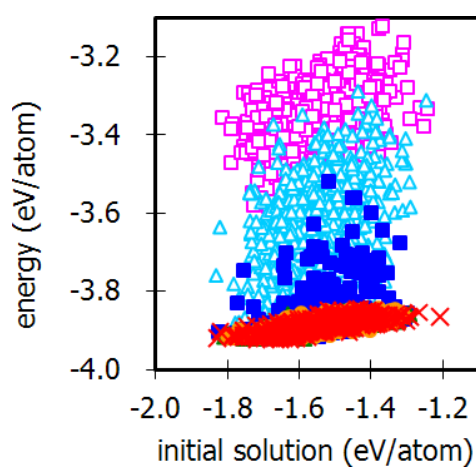
в) декаедрична решетка с 17885 възела

—■— $T_0=2000\text{K}$ —▲— $T_0=3000\text{K}$ —●— $T_0=4000\text{K}$ —×— $T_0=5000\text{K}$

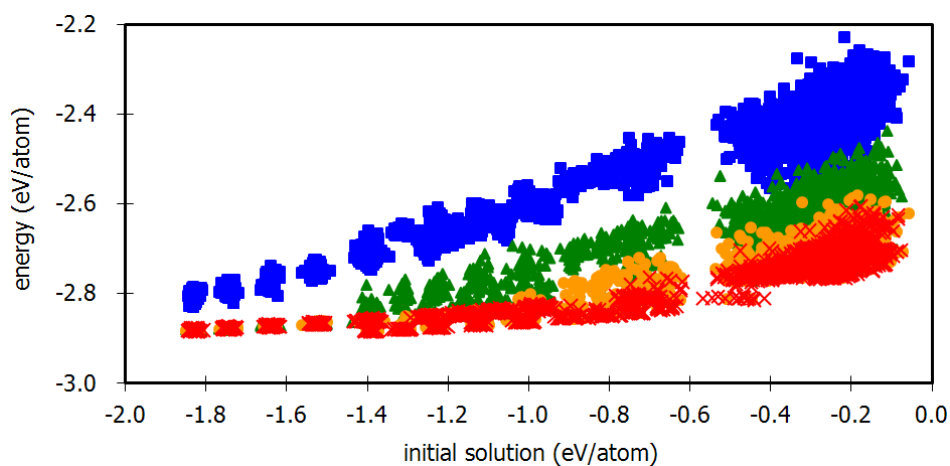
Фиг. 4.9. Влияние на началната температура върху качеството на решението за големите размери сребро.



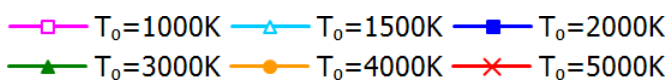
а) Ag на малките решетки



б) Co на малките решетки



в) Ag на големите решетки



Фиг. 4.10. Всички точки от данни от експеримента в тази глава. Енергията на крайната конфигурация спрямо енергията на началната конфигурация.

Подобно разсъждение важи и за всички други комбинации на химични елементи, размери и решетки.

При сравнението на най-добрите стойности на T_0 при различните условия, данните показват, че най-важният от разглежданите фактори е размерът на решетката. За малки наночастици върху малки решетки (фиг. 4.5–4.6), оптималната температура е около 2000–3000 К, като кобалтът изисква по-високи температури от среброто. За същите наночастици на по-големи решетки обаче 4000 К или дори 5000 К стават необходими (фиг. 4.7–4.8). Най-висока температура се изисква за най-голямата тествана решетка, декаедричната решетка с 17885 възела.

Важно е да се отбележи, че факторът големина на решетката тук е относителен спрямо размера на наночастицата. Фиг. 4.9 показва резултатите за частици до 3000 атома. С увеличението на размера на наночастицата, тя започва да заема значителна част от решетката и тогава висока начална температура повече не е нужна. Става по-лесно да се намери минимум, защото възможните атомни конфигурации са по-малко.

В зависимост от конкретната геометрия, понякога са необходими решетки, които са големи спрямо размера на частицата. При тестовите в тази глава, най-ниските енергии за частиците от 150–310 атома най-често се наблюдават на решетките с 1415 възела, но има няколко случая, при които най-ниският минимум се регистрира на голяма решетка. Тестваните размери на решетките (от 1415 до 17885 възела) осигуряват разумен диапазон, в който се очаква да попаднат всички необходими големина на решетки за намиране на минимум на частици от няколкостотин до няколко хиляди атома. В такъв случай, подходящата начална температура, която да се използва за изпълнение на алгоритъма, може да се определи чрез интерполиране между стойностите, получени от данните в тази глава.

4.4. Изводи

В резултат от направените експерименти бе установено, че най-важният фактор за определяне на подходящата начална температура е размерът на решетката, като температурата трябва да бъде особено висока когато се поставя малка частица върху голяма решетка. Има известно значение и вида на химичния елемент. Видът

Табл. 4.3. Подходяща начална температура за тестваните наночастици.

	Ag ₁₅₀ -Ag ₃₁₀	Ag ₆₂₀ -Ag ₁₇₄₀	Ag ₂₀₆₀ -Ag ₃₀₀₀	Co ₁₅₀ -Co ₂₀₀
решетки с 1415 възела	2000 K	—	—	3000 K
решетки с 10149 възела	4000 K	4000 K	3000 K	5000 K
решетка с 17885 възела	5000 K	5000 K	4000 K	5000 K

на решетката не оказва съществено влияние. Оптималната начална температура за изследваните варианти е обобщена на табл. 4.3.

Освен различни начални температури, има и други начини, по които контролът на температурата може да варира. Те включват използване на различни скорости на охлаждане или избор на нелинеен график на охлаждане. Настоящото изследване е предназначено да бъде първа стъпка за проучване на възможностите, като подобри разбирането за това кои фактори, свързани с наночастицата и решетката, са най-важни и следователно трябва да се вземат предвид при избора на подходящи стойности за температурните параметри.

Резултатите от тази глава може да се използват за избор на температура при оптимизиране на монометални наночастици със симулирано закаляване, а също така представляват база за формулировката на метода за оптимизиране на биметални наночастици, описан в Глава 2.

ГЛАВА 5

ПРИЛОЖЕНИЕ НА МЕТОДА ПРИ ОПТИМИЗАЦИЯТА НА ЗЛАТНО-СРЕБЪРНИ НАНОКЛЕТКИ

В тази глава предложеният двуетапен метод се прилага за изследване на атомното подреждане и процесите на повърхностна сегрегация и зарастване на кухини в златно-сребърни наноклетки от 3000 атома. Методът се адаптира за наноклетки, като за целта се използва нов подход за генериране на решетки с променливи нива на компресиране на възлите. За анализ на резултатите се предлага модификация на параметъра на близък порядък (SRO, short-range order) на Warren–Cowley, при която атомните концентрации се изчисляват локално, като се вземат предвид координационните числа на атомите. Това прави параметъра приложим за наночастици с ясно изразена повърхностна сегрегация.

Резултатите от тази глава са публикувани в [Myasnicenko и др., 2025].

5.1. Избор на геометрия на решетката и състав на сплавта

Наноклетките са наночастици, които имат кухина по средата. В тази глава са изследвани златно-сребърни наноклетки от 3000 атома при съотношения $\text{Au}:\text{Ag} = 1:1, 1:3$ и $3:1$ върху fcc и икосаедрични решетки.

Основната мотивация за изследване както на fcc, така и на икосаедрични решетки, произтича от това, че те са често срещани геометрии при експериментално синтезирани златно-сребърни наночастици. Макроскопичната кристална структура на Au и Ag представлява fcc решетка и това често се запазва дори при наноразмерни частици [Varmparis и др., 2015; He и др., 2016]. В [He и др., 2016] обаче е показано, че в диапазона на разглежданите тук размери (2–5 nm), при нагряване се наблюдава структурен преход от сферични fcc златни наночастици с излишна повърхностна енергия към фасетирани. За разлика от това, икосаедричните (и декаедричните)

кълъстери минимизират повърхностната енергия чрез високосиметрични фасети и двойникови граници, постигайки подобрена стабилност при частици по-малки от ~ 5 nm [Du и др., 2019; Larsen и др., 2018]. Симулирайки наноклетки и върху двата гръбнака, може да се улови широк спектър от възможни морфологии и поведения на повърхностна сегрегация.

Съотношенията $\text{Au}:\text{Ag} = 1:1, 1:3, 3:1$ са избрани да включват еквиатомния състав, където подреждането и повърхностната сегрегация се конкурират най-силно, както и двете крайности—богати на сребро и богати на злато. Тези състави са технологично приложими: богатите на сребро наноклетки могат да проявяват повишена каталитична селективност за редукция на кислород [Zhang и др., 2016; Li и др., 2016a], докато богатите на сребро състави са привлекателни за фототермична терапия поради силния плазмонен резонанс на златото [Loo и др., 2004; Hirsch и др., 2006].

5.2. Генериране на решетки

За успешното моделиране на наноклетки с двуетапния метод е необходимо да се обърне специално внимание на подхода за генериране на решетки. Причината е, че при стандартно генерирана решетка просто ще се получи обикновена наночастица, без кухина по средата. За да се симулира среда, в която е енергийно-изгодно за атомите да избягват централната зона на решетката, предлагаме да се използва компресирана решетка с коефициент на компресия, който варира в зависимост от разстоянието до центъра на тежестта на системата.

По-конкретно, за настоящото изследване са генерирани две решетки (fcc и икосаедрична), всяка от които съдържа 4500 празни възела. При тях, за ядро от 1000 възела в центъра на решетката е приложена компресия от 9% върху базисната дължина на координатния вектор на всеки възел. Радиусът на ядрото е 1,5657 nm при fcc решетката и 1,6005 nm при икосаедричната решетка. На границата на ядрото компресията е 8%. Оттам навън коефициентът на компресия намалява линейно с радиуса, докато достигне 0,1% разширение при външната граница на решетката. Точната формула е както следва:

$$\kappa_{\text{shell}}(r) = 0,92 + (1,001 - 0,92) \frac{r - r_{\text{core}}}{r_{\text{out}} - r_{\text{core}}}, \quad (5.1)$$

където $\kappa_{\text{shell}}(r)$ е локалният коефициент на мащабиране при радиус r ($r_{\text{core}} \leq r \leq r_{\text{out}}$); r_{core} е радиусът на ядрото; r_{out} е външният радиус на решетката.

5.3. Параметри на двуетапния метод

За оптимизация на наноклетките е използван двуетапният метод от Глава 2, със следните адаптации.

Използваните стойности на параметрите за изчисление на потенциалната енергия (2.2)–(2.3) са дадени в табл. 5.1.

Табл. 5.1. Стойности на параметрите на потенциалната енергия.

	$r_{0,ab}$	A_{ab}	p_{ab}	ξ_{ab}	q_{ab}
$a = \text{Au}, b = \text{Au}$	2,884	0,2061	10,2290	1,7900	4,036
$a = \text{Ag}, b = \text{Ag}$	2,892	0,1031	10,8500	1,1895	3,180
$a = \text{Au}, b = \text{Ag}$	2,888	0,1458	10,5935	1,4592	3,608

И при двата етапа на метода, основният цикъл приключва при предварително зададен брой итерации N . Охлаждането се извършва веднъж на всеки 10 000 итерации, като скоростта на охлаждане зависи от N по следния начин:

$$T = T_0 - (T_0 - 1) \frac{s}{N - 10\,000}, \quad (5.2)$$

където T е текущата температура; T_0 е началната температура; s е текущият номер на итерацията. Това представлява линеен график за охлаждане, мащабиран така, че последните 10 000 итерации да се извършват при 1 К.

5.3.1. План на числовите експерименти

Планът за провеждане на числовите експерименти е обобщен в табл. 5.2. Използвани са двете решетки, генерирани в 5.2 (fcc и икосаедрична, по 4500 възела). Върху тях са тествани наноклетки от 3000 атома в три състава: $\text{Au} : \text{Ag} = 1 : 1$, $1 : 3$, $3 : 1$.

Табл. 5.2. Параметри на проведените числови експерименти.

	fcc решетка			икосаедрична решетка		
Au:Ag	1:3	1:1	3:1	1:3	1:1	3:1
Стъпка 1: Избор на температура T_2 . широкорешетъчният алгоритъм 4500 възела; 3000 атома; $N_1 = 40 \times 10^6$ итерации; по 30 опита за всяка T_1						
T_1	1500 K 2000 K 2500 K	1000 K 1500 K 2000 K 2500 K	1000 K 1500 K 2000 K	2000 K 2500 K 3000 K	2000 K 2500 K 3000 K	2500 K 3000 K 4000 K
Стъпка 2: Фиксиране на геометричната форма на наноклетката. широкорешетъчният алгоритъм 4500 възела; 3004 атома ($\beta = 4$); $N_2 = 1 \times 10^9$ итерации; по 30 опита за всяка T_2						
T_2	2000 K	1500 K	1500 K	2500 K	2500 K	3000 K
Стъпка 3: Избор на температура T_4 . дифузионният алгоритъм 3004 възела; 3000 атома; $N_3 = 8 \times 10^6$ итерации; по 30 опита за всяка T_3						
T_3	1000 K 1500 K 2000 K	1000 K 1500 K 2000 K	1000 K 1500 K 2000 K	1500 K 2000 K 2500 K	1500 K 2000 K 2500 K 3000 K	1000 K 1500 K 2000 K 2500 K 3000 K
Стъпка 4: Определяне на атомната подредба на наноклетката. дифузионният алгоритъм 3004 възела; 3000 атома; $N_4 = 80 \times 10^6$ итерации; по 30 опита за всяка T_4						
T_4	1500 K	1500 K	1500 K	2000 K	2500 K	2000 K

При **Стъпка 1**, за всяка от двете решетки и всеки от трите състава са избрани по няколко начални температури T_1 , за всяка от които са проведени по 30 независими опита на широкорешетъчния Монте Карло алгоритъм. Всеки опит започва от ново произволно начално разположение на 3000 атома и се провежда за $N_1 = 40 \times 10^6$ итерации. Записва се най-ниската енергия, постигната при всеки опит. Началната температура, за която тази стойност (усреднена за 30-те опита) е най-ниска, се избира за най-добра начална температура T_2 . При тази стъпка не е правено мащабиране по осите x, y, z .

При **Стъпка 2**, за всяка решетка/състав са проведени по 30 независими опита на широкорешетъчния Монте Карло алгоритъм. Всеки опит започва от ново произволно начално разположение на 3004 атома ($\beta = 4$) и се провежда за $N_2 = 1 \times 10^9$ итерации. В края на тази стъпка, но преди да се изтрият допълнителните $\beta = 4$ атома, се извършва глобално премащабиране на атомните координати (отделно по

осите x, y, z), с цел да се минимизира допълнително енергийната функция. С това геометричната форма на наноклетката се фиксира и оттук нататък се променя основно подреждането на атомите.

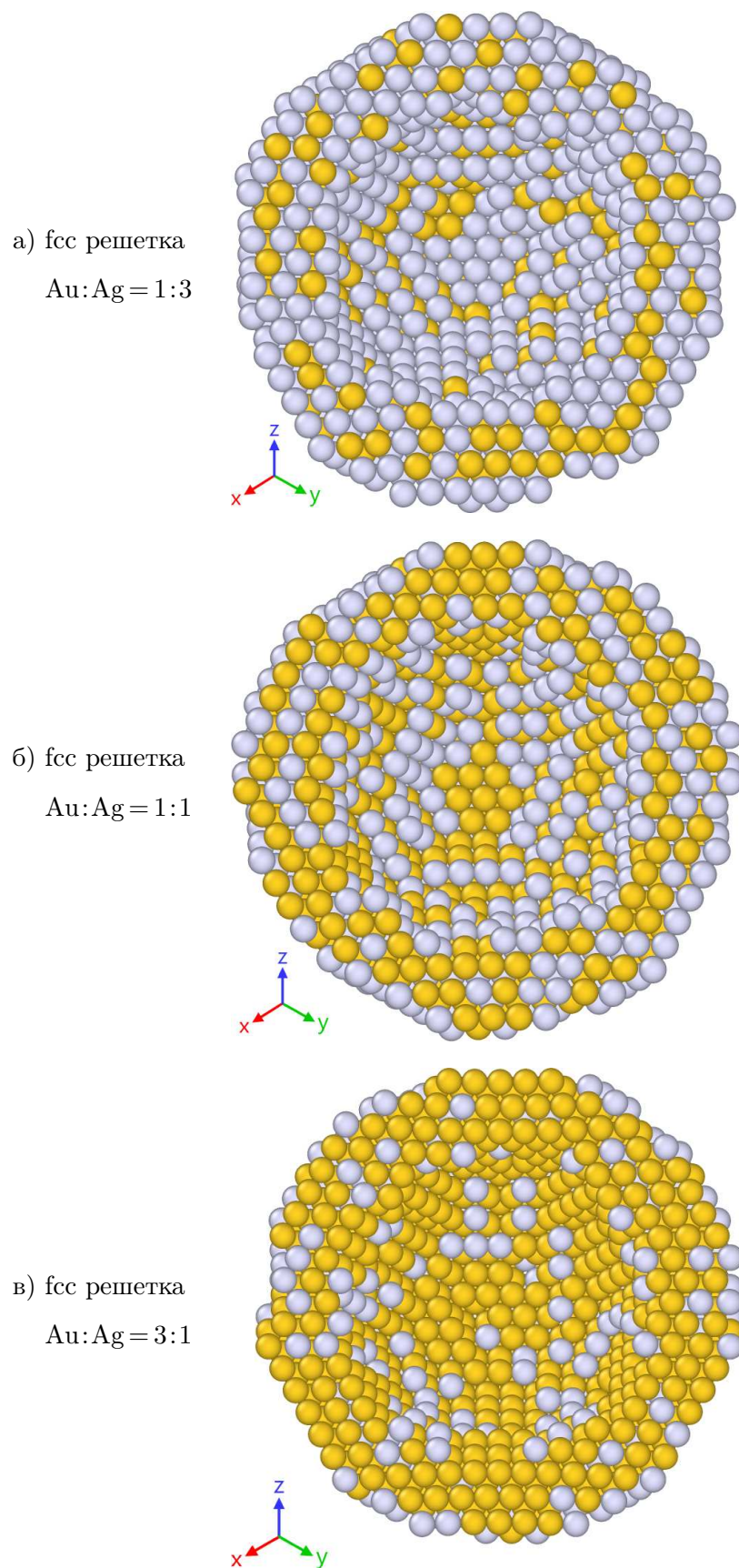
При **Стъпка 3**, за всяка решетка/състав са избрани по няколко начални температури T_3 , за всяка от които са проведени по 30 опита на дифузионния Монте Карло алгоритъм. Всеки опит започва от резултата на съответно номерирания опит от **Стъпка 2** и се провежда за $N_3 = 8 \times 10^6$ итерации. Записва се най-ниската енергия, постигната при всеки опит. Началната температура, за която тази стойност (усреднена за 30-те опита) е най-ниска, се избира за най-добра начална температура T_4 . При тази стъпка не е правено мащабиране по осите x, y, z .

При **Стъпка 4**, за всяка решетка/състав са проведени по 30 опита на дифузионния Монте Карло алгоритъм. Всеки опит започва от резултата на съответно номерирания опит от **Стъпка 2** и се провежда за $N_4 = 80 \times 10^6$ итерации. В края на тази стъпка се извършва окончателно глобално премащабиране на атомните координати (отделно по осите x, y, z), с цел да се минимизира допълнително енергийната функция. Конфигурацията, която постига най-ниска енергия тук, е избрана като краен резултат за всяка решетка/състав.

Постигнатите крайни конфигурации са показани на фиг. 5.1 и фиг. 5.2.

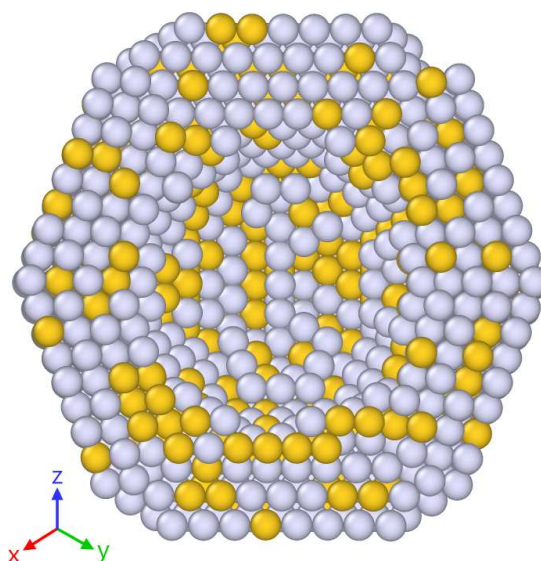
Стъпка 5 не се провежда, понеже в тази глава целта е да се моделират наноклетки без релаксация. Премахването на решетката, в зависимост от условията, би довело до колапс на наноклетката. Този физичен процес на колапс заслужава специален интерес сам по себе си, но не е обект на изследване с двуетапния метод и се отдалечава от темата на настоящия дисертационен труд.

Тестовите са проведени на настолен персонален компютър с процесор Intel Core i3-9300 (базова честота 3,70 GHz, максимална 4,30 GHz; влиза в продажба през 2019 г.), като е използвано едно ядро за всеки опит. Времетраенето на изчисленията е приблизително 1,3 s за 10^6 итерации на широкорешетъчния алгоритъм и 33,1 s за 10^6 итерации на дифузионния алгоритъм. Алгоритмите използват незначителни количества оперативна памет. Средното времетраене за изпълнение на **Стъпки 2+4** на един опит е 61 минути. Средното съотношение

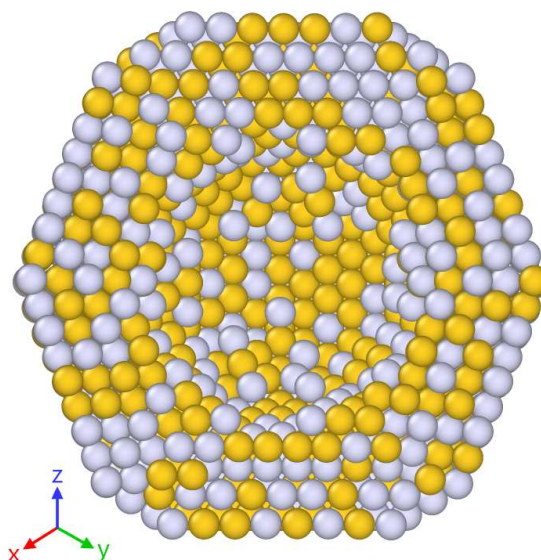


Фиг. 5.1. Напречни сечения на получените оптимизирани наноклетки с 3000 атома върху fcc решетката. Жълто – Au атоми; сиво – Ag атоми.

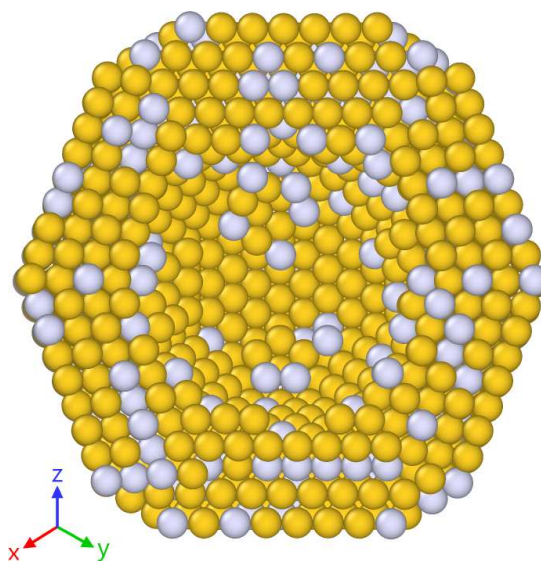
а) икосаедрична
решетка
 $\text{Au}:\text{Ag} = 1:3$



б) икосаедрична
решетка
 $\text{Au}:\text{Ag} = 1:1$



в) икосаедрична
решетка
 $\text{Au}:\text{Ag} = 3:1$



Фиг. 5.2. Напречни сечения на получените оптимизирани наноклетки с 3000 атома върху икосаедричната решетката. Жълто – Au атоми; сиво – Ag атоми.

на използвани изчислителни ресурси между двата етапа е 33:67, което е близко до препоръчителното, установено в Глава 3.

5.4. Адаптация на параметъра на близък порядък

За да се оцени количествено локалното химично подреждане в получените наноклетки, е уместно да се извърши анализ с параметър на близкия порядък (SRO). В тази глава използваме като база SRO параметъра на Warren–Cowley [Polgreen, 1985], като отбелязваме, че различните SRO параметри са корелирани помежду си [Gahn и Pitsch, 1989].

Според класическото определение, стойността на SRO α_i за i -тата координационна сфера около даден атом от тип a се изчислява както следва:

$$\alpha_i = 1 - \frac{P_{ab}(i)}{x_b}, \quad (5.3)$$

където $P_{ab}(i)$ е пропорцията на съседни (по i -та сфера) от тип b около атома от тип a , а x_b е глобалната пропорция на атомите от тип b в системата. Тази стойност α_i се усреднява за всички атоми в системата, независимо от какъв тип са. Когато $\alpha_i = 0$, това е показател за произволно смесване на химичните елементи; $\alpha_i < 0$ показва предпочитание за връзки между атоми от различни елементи; $\alpha_i > 0$ сигнализира предпочитание за струпване на еднотипни атоми.

Така дефинираният SRO параметър на Warren–Cowley е уместен за количествено оценяване на химичното подреждане в макроскопични кристали, но не успява да опише повърхностната сегрегация при наночастици, тъй като това са различни явления, управлявани от различни енергетични въздействия (напр. напрежение на връзката спрямо минимизиране на повърхностната енергия). Усредняването на SRO върху цялата наночастица изкуствено смесва обемното подреждане (напр. предпочитанията за сдвояване между атоми от различен тип) с повърхностно обусловени градиенти на състава, което води до физически безсмислени стойности на параметъра. За да се реши този проблем, SRO е редно да се изчислява поотделно за различните зони (вътрешност/подповърхност/повърхност), като се използват локални концентрации x_b , отделяйки вътрешното подреждане от артефактите на сегрегацията.

С тази цел модифицираме горното определение по следния начин. За всеки атом от тип a се изчислява x_{ab}^{local} – локалната (в рамките на три координационни сфери) пропорция атоми от тип b около дадения атом от тип a . След това атомите се класифицират в 3 зони: вътрешни атоми, подповърхностни атоми и повърхностни атоми. Формулата за SRO (5.3) се запазва, но вместо x_b се използва усреднена стойност на x_{ab}^{local} , като усредняването е по всички атоми от тип a в същата зона като дадения. Разглежда се само α_1 , при това не се разглежда средна стойност на α_1 за цялата наночастица, а само средна стойност за всяка зона поотделно.

Когато става въпрос за наноклетка, поради наличието на централна кухина, имаме две повърхности (външна и вътрешна), съответно две подповърхности. Това допълнително подразделя 3-те зони на 5 подзони, които ще наричаме „слоеви групи“. В този случай x_b се изчислява за всяка от 3-те зони, както е обяснено по-горе, но средна стойност на α_1 се разглежда за всяка от 5-те слоеви групи поотделно.

5.4.1. Класификация на атомите по зони и слоеви групи

За класификацията на атоми по зони, разглеждаме броя на съседни позиции в рамките на три координационни сфери. В макроразмерна fcc решетка, всеки атом би имал 12 съседни в първата сфера, 6 във втората и 24 в третата (сумарно 42). Ако атомът е в подповърхността на наночастица, някои от съседните позиции в третата сфера биха останали празни. На повърхността дори съседни позиции в първата сфера остават празни. Във вътрешността повечето съседни позиции биха били заети, но не напълно—при особено малки наночастици (като например тънкостенните наноклетки, които се разглеждат в тази глава) е възможно дори изобщо да няма атом с напълно запълнена трета сфера. Следователно, за класификацията по зони ще се спрем на следното правило:

$$\begin{aligned} 38 \leq n_3 \leq 42 &\implies \text{вътрешност} \\ 30 \leq n_3 \leq 37 &\implies \text{подповърхност} \\ n_3 \leq 29 &\implies \text{повърхност,} \end{aligned} \tag{5.4}$$

където n_3 е общият брой заети съседни позиции в рамките на три координационни сфери.

Подразделянето на повърхностната група атоми на външна и вътрешна повърхност (и особено подразделянето на подповърхностната група атоми на външна и вътрешна подповърхност) изисква да се използва геометричен подход. В нашия случай, за всеки атом измерваме разстоянието до центъра на тежестта на наноклетката. Ако то е под определена стойност, класифицираме атома като принадлежащ към вътрешната (под)повърхностна слоева група, в противен случай – към външната.

5.5. Резултати

Получените след оптимизацията атомни конфигурации (фиг. 5.1–5.2) са анализирани за:

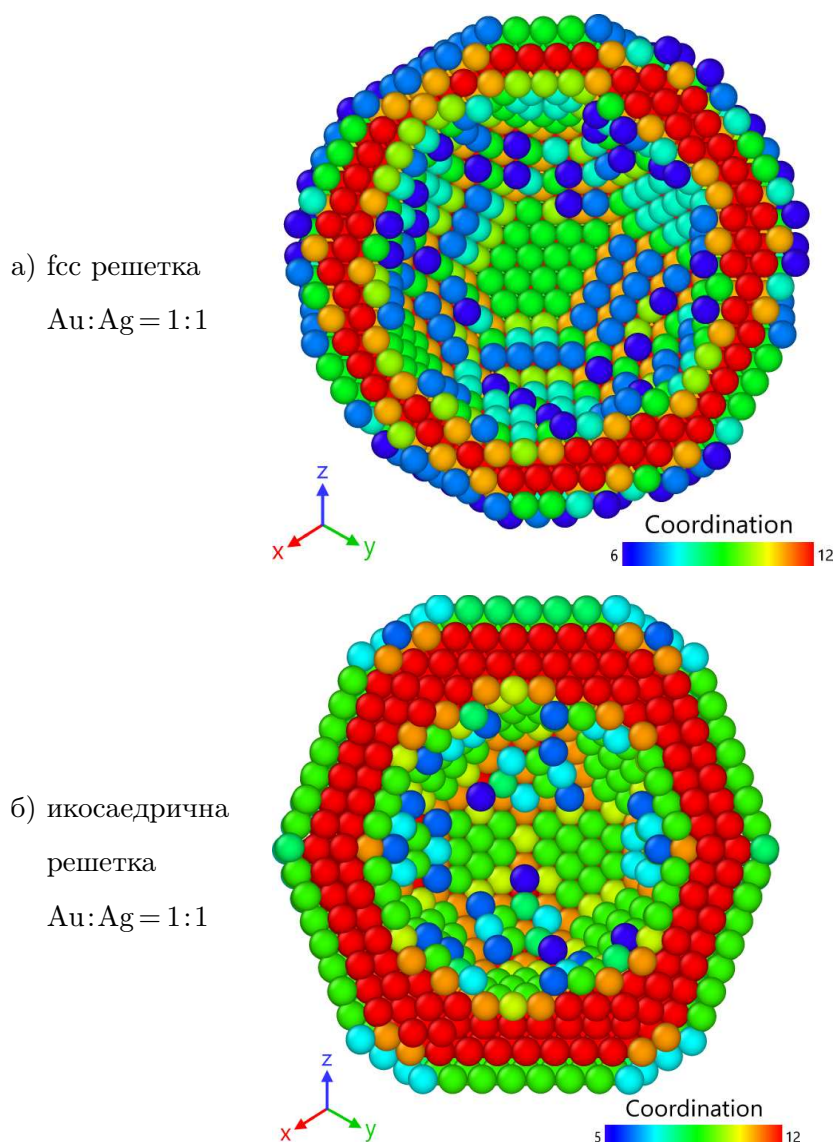
- радиални профили на състава (ядро–обвивка);
- индекси на повърхностна сегрегация;
- показатели за зарастване на порите (среден размер на кухина).

Изследваните тук кухи конфигурации представляват метастабилни локални минимума на повърхнината на потенциалната енергия, а не глобален минимум. Такива метастабилни форми са съществено важни заради техните уникални свойства и експериментална осъществимост. В много ситуации високите релаксационни бариери предотвратяват колапса към монолитна наночастица.

5.5.1. Структурни особености

На фиг. 5.3 са показани координационните числа на атомите в една от получените атомни конфигурации за всяка решетка. На фиг. 5.4 е показана класификацията на атоми по слоеви групи.

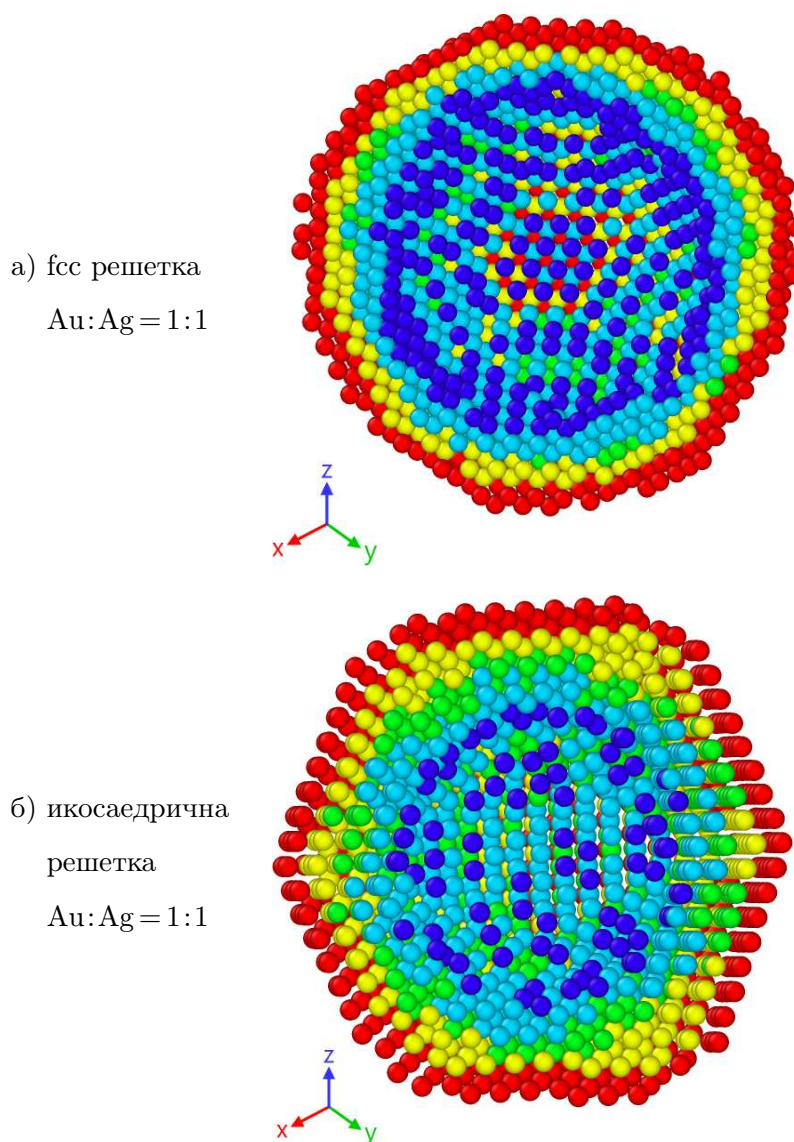
От напречните сечения на оптимизираните клетки (фиг. 5.1–5.4) се вижда, че трите fcc наноклетки имат по-тънки стени и радиусът на кухнята е по-голям. Освен това, има повече нискокоординирани атоми (фиг. 5.3 а) в сравнение с икосаедричните клетки. Наблюдава се значителен брой атоми с координационни



Фиг. 5.3. Напречни сечения на оптимизираните наноклетки с 3000 атома в състав $\text{Au}:\text{Ag} = 1:1$, оцветени по координационно число.

числа 6 и 8 на повърхността—както на външната, така и на вътрешната повърхност. Броят атоми в слоевата група на вътрешността (фиг. 5.4 а) е много малък.

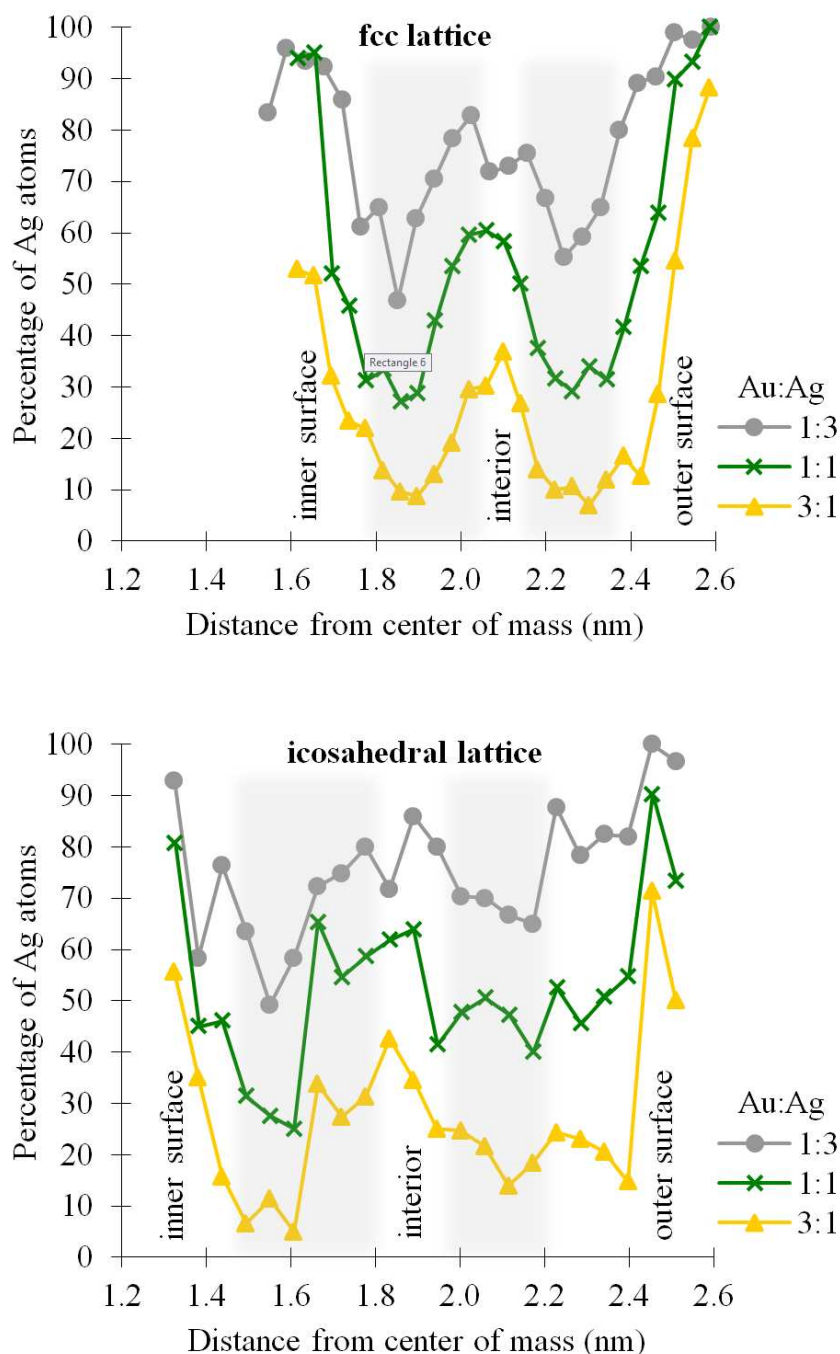
При икосаедричната решетка, атомите заемат повече слоеве, включително по-компресирани слоеве, разположени по-близо до центъра на решетката (фиг. 5.3 б). На вътрешната повърхност има и единични атоми с координационно число по-малко от 7. И двете повърхности са образувани от (111) фасети и следователно преобладаващото координационно число на повърхността е 9. При икосаедричната решетка слоевата група на вътрешността (фиг. 5.4 б) съдържа достатъчно голям брой атоми.



Фиг. 5.4. Напречни сечения на оптимизирани наноклетки с 3000 атома в състав Au:Ag = 1:1, оцветени по слоеви групи: червено – външна повърхност; жълто – външна подповърхност; зелено – вътрешност; светлосиньо – вътрешна подповърхност; синьо – вътрешна повърхност.

5.5.2. Локална концентрация на металите и близък порядък

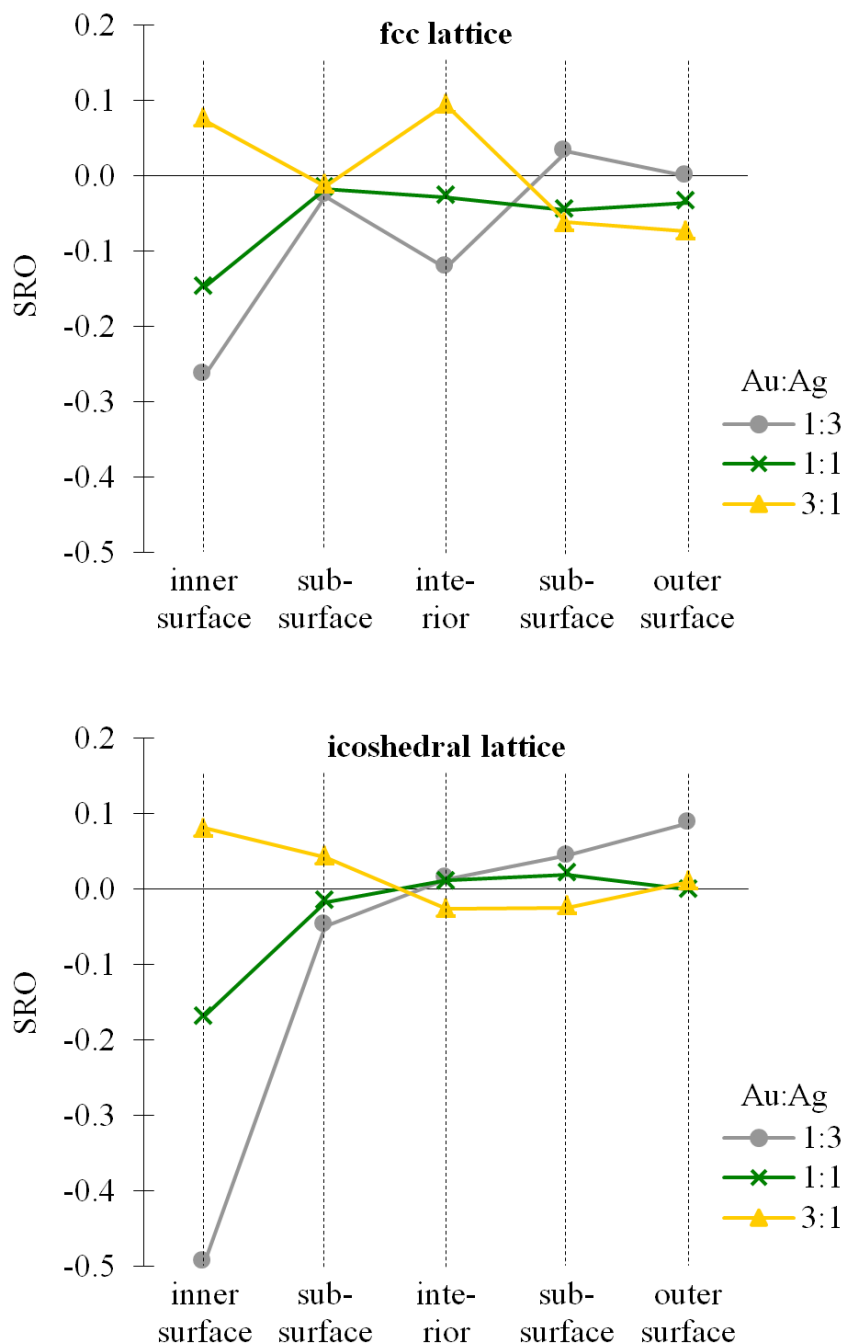
На фиг. 5.5 са изобразени локалните съотношения Au:Ag при различни радиуси в наноклетките. Вижда се, че Au преференциално заема подповърхностни позиции, докато Ag доминира в повърхностните слоеве. Това е в съответствие с по-ниската повърхностна енергия на Ag [Vollath и др., 2018; Alchagirov и др., 2001]. Налице е ясно изразена повърхностна сегрегация на Ag и тъй като при наноклетките общата повърхност (външна плюс вътрешна) е голяма, повечето сребърни атоми се оказват



Фиг. 5.5. Локална концентрация на Ag при различни радиуси в наноклетките. Със светлосив фон са изобразени зоните с голям брой подповърхностни атоми, съгласно класификацията в 5.4.1.

на повърхността. При Au-обогатения (3:1) състав почти няма сребърни атоми във вътрешните слоеве.

На фиг. 5.6 са изобразени стойностите на SRO при различните слоеви групи в наноклетките. Влиянието на състава върху SRO е по-ясно изразено при fcc клетките



Фиг. 5.6. SRO стойности при различните слоеви групи в оптимизираните наноклетки.

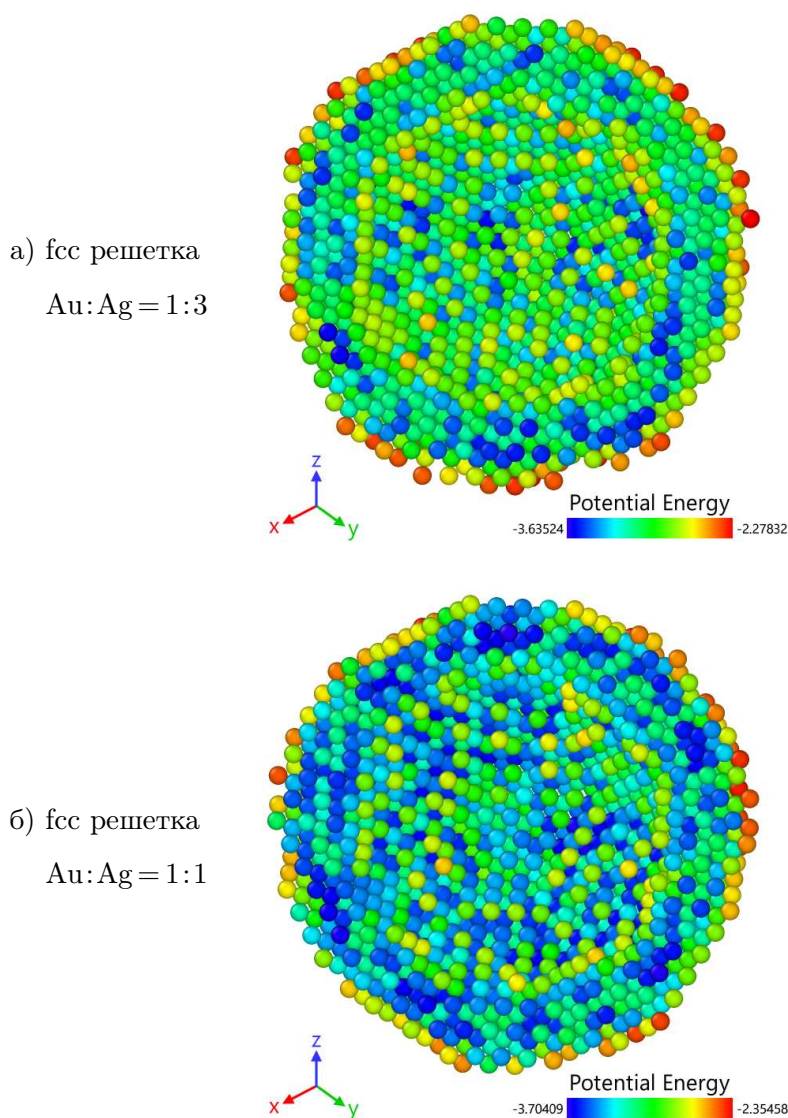
вследствие на по-тънките им стени.

Икосаедричните клетки показват по-равномерно смесване по фасетите, но по-силно натрупване на Ag на петорните върхове. Au-обогатеният (3:1) състав съдържа най-голям брой смесени Au–Ag връзки и на двете решетки, вследствие на достатъчния брой Ag атоми във вътрешните слоеве. Au-обогатените системи

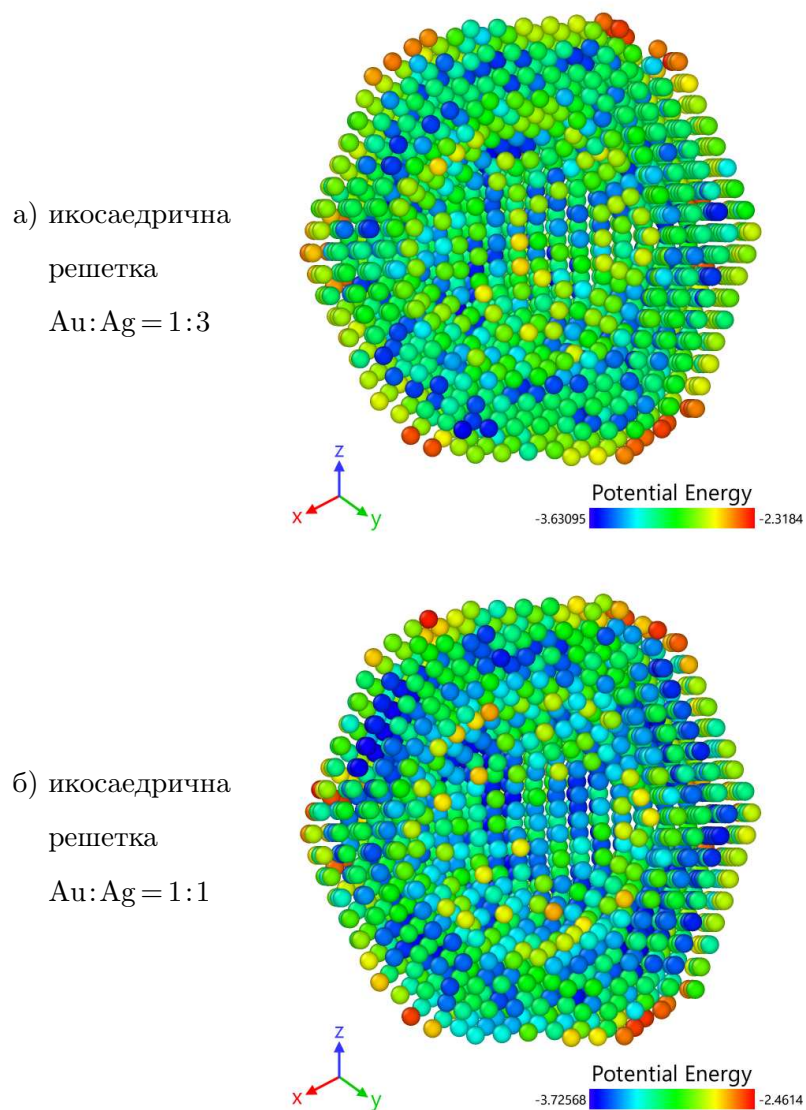
образуват почти плътно опаковани обвивки от Au, като Ag атомите запълват вътрешните кухини—ситуация, която може да подобри механичната стабилност.

5.5.3. Енергийни ефекти

Потенциалната енергия на атомите в някои от оптимизирани наноклетки е показана на фиг. 5.7 и фиг. 5.8. Сумарната потенциална енергия за системите е обобщена на табл. 5.3, където E_{opt} е енергията на получената оптимизирана



Фиг. 5.7. Напречни сечения на оптимизирани наноклетки с 3000 атома върху fcc решетката, оцветени по енергия (eV/атом).



Фиг. 5.8. Напречни сечения на оптимизираните наноклетки с 3000 атома върху икосаедричната решетката, оцветени по енергия [eV/атом].

Табл. 5.3. Енергийни резултати.

Au:Ag	fcc решетка			икосаедрична решетка		
	1:3	1:1	3:1	1:3	1:1	3:1
E_{opt} [eV/атом]	-2.984	-3.194	-3.392	-3.024	-3.231	-3.426
$E_{\text{rand}} - E_{\text{opt}}$ [eV/атом]	0.011	0.015	0.013	0.005	0.006	0.004

конфигурация, а E_{rand} е енергията на случайна сплав със същата геометрия и състав. E_{rand} е получена като атомите в съответната оптимизирана конфигурация

са произволно разбъркани 30 пъти и е взета средната аритметична стойност на енергията.

Потвърждава се, че подредените конфигурации са по-стабилни с 5–10 meV/атом в сравнение със случайни сплави. Тези енергийни разлики, макар и скромни, могат да диктуват термични бариери за активиране при катализа или да влияят на понижения на точката на топене в наноразмерни материали.

В контекста на съвременните изследвания е важно да се отчетат особеностите на неравновесни топлопреносни процеси (включително ултрабърза промяна на температурата и външни фактори) в наноразмерни мащаби. По-специално, [Li и др., 2025] показва, че топлопроводимостта на Au/Cr интерфейса при неравновесни условия значително превишава стойностите, получени при равновесни условия, което може да има важни последици за разбирането на термичните свойства и стабилността на наноразмерни структури като златно-сребърните клетки, които се изследват тук.

5.6. Значение за приложенията

Резултатите показват, че чрез подходящ подбор на съотношение Au : Ag и на геометрия на решетката могат да се регулират свойствата на наноклетката и да се приспособяват към конкретни приложения:

- Катализа: богати на сребро еквиатомни клетки с ясно изразено $A-B$ подреждане могат да предоставят синергични активни центрове за селективни окислителни реакции.
- Плазмоника и сензорни технологии: богати на злато fcc-базираните наноклетки с повърхностно сребро могат да поддържат хибридизирани плазмонни режими и подобрени електромагнитни „горещи точки“.
- Доставка на лекарства и фототермична терапия: икосаедричните богати на злато клетки съчетават висока стабилност с регулируеми размери на порите за капсулиране на лекарствен товар и ефикасно преобразуване на светлина в топлина.

5.7. Ограничения на изследването и насоки за бъдеща работа

Систематично изследване на симетрията на решетката, състава и близкия порядък предоставя своеобразна изчислителна пътна карта за проектиране на златно-сребърни наноклетки със специфични за конкретното приложение структурни и енергийни характеристики. Въпреки че настоящият двуетапен решетъчен Монте Карло подход улавя ключови явления в структурното подреждане и зарастването на порите, той не може да отчете вибрационната ентропия и динамичните ефекти. В бъдеще би могло да се интегрира кинетичен Монте Карло върху решетката или MD семплиране с машинно-обучени потенциали, за да се изследват температурно зависими процеси на дифузия и механизми на колапс на наноклетката. Освен това, изследването на многокомпонентни сплави (напр. Au–Ag–Cu) и нестехиометрични състави би могло допълнително да разшири хоризонтите за проектиране на многофункционални наноклетки.

5.8. Изводи

В тази глава двуетапният метод е приложен за изследване на атомното подреждане и свързаните с това явления в златно-сребърни наноклетки. Някои аспекти на метода са адаптирани за спецификата на работа с наноклетки. Предложен е нов подход за генериране на решетки с променливи нива на компресиране на възлите, който позволява моделирането на кухини в наноклетките. Дефинирана е модифицирана версия на параметъра на близък порядък на Warren–Cowley, която е приложима дори и за наночастици с ясно изразена повърхностна сегрегация.

С този подход са изследвани наноклетки от 3000 атома в три състава (Au:Ag = 1:1, 1:3, 3:1) върху две решетки (fcc и икосаедрична). От резултатите могат да се направят следните изводи за този клас наноклетки:

- При fcc системите стените на наноклетките са по-тънки, а радиусът на кухината е по-голям. На повърхностите има забележимо повече атоми с ниско координационно число ($CN = 6-8$). Икосаедричните структури образуват по-плътни атомни слоеве (както вътрешни, така и външни), а на повърхността преобладават атоми със $CN = 9$.

- В процеса на дифузия, Ag атомите преференциално мигрират към двете повърхности на наноклетка, което отразява силната повърхностна сегрегация на среброто.
- При Au-обогатените сплави ($\text{Au} : \text{Ag} = 3 : 1$) вътрешните слоеве са практически лишени от Ag, като преобладават връзките Au–Au. Ag-обогатените сплави ($\text{Au} : \text{Ag} = 3 : 1$) имат максимален брой смесени връзки Ag–Au и по-еднороден локален порядък и на двете кристални решетки. Ефектът на състава върху SRO е най-забележим във fcc-наноклетките заради по-тънките им стени.

Тези ефекти ясно показват как взаимодействието между симетрията на решетката и съотношението на елементите в сплавта предопределя локалния порядък и влияе на макроскопичните свойства на биметалните наноклетки. Предложеният двуетапен Монте Карло подход е ефикасен за такъв тип изследвания и лесно може да се адаптира за други сплавни системи, многокомпонентни комбинации и алтернативни потенциали.

ГЛАВА 6

СОФТУЕРНА АРХИТЕКТУРА И СИСТЕМА ЗА РЕАЛИЗИРАНЕТО НА ДВУЕТАПНИЯ МЕТОД ЗА ОПТИМИЗАЦИЯ НА БИМЕТАЛНИ НАНОСТРУКТУРИ

В тази глава са описани изискванията към софтуерната система за реализирането на двуетапния метод за оптимизация на биметални наноструктури, предложена е софтуерна архитектура, която е подходяща за покриването на тези изисквания и са описани различните компоненти на реално разработената система.

Система е оптимизирана както за провеждането на научни изследвания с различни видове метални наночастици, така и за изследването и усъвършенстването на самия метод. Тя позволява високо ниво на гъвкавост за експериментиране с нови варианти на алгоритмите, различни техни комбинации и вариране на параметрите.

6.1. Изисквания към софтуерната система

Основните изисквания към системата са:

- да е оптимизирана за процесори с x86-64 архитектура, постигайки бързодействие, позволяващо изпълнението на милиарди Монте Карло итерации в рамките на минути, давайки възможност за намиране на добри решения при наночастици с размер между няколкостотин и няколко хиляди атома върху стандартен и широко достъпен хардуер;
- да използва стандартния XYZ формат за входни и изходни данни на атомните конфигурации, което позволява съвместимост с голям набор

от съществуващи софтуерни пакети, като например за 3D визуализация, за анализ на резултатите и др.;

- да е съвместима с Linux и Windows операционни системи;
- да дава възможност за съставяне на по-сложни планове на числови експерименти, които комбинират няколко стъпки на обработка с различни разновидности на алгоритмите, вариация на параметрите, запазване на междинни данни за анимирана 3D визуализация на поведението на методите, статистика за бързодействието и др.;
- да синхронизира изпълнението на плана на експеримента, използвайки едновременно няколко процесорни ядра на един компютър или няколко компютъра с различни операционни системи, като системата е устойчива и може да продължи нормално дори след неочаквани прекъсвания като напр. спиране на тока, рестартиране на операционната система и т. н.;
- да позволява високо ниво на гъвкавост, напр. промяна на плана на експеримента в крачка, като всички постигнати до момента резултати не се губят и могат да се използват за изпълнението на променения план.

6.2. Софтуерна архитектура

Софтуерната архитектура на системата се състои от 3 компонента: изчислително ядро; шаблон за главен план на експеримента; спомагателни функционалности за анализ на резултатите, тестване и визуализация.

Изчислителното ядро е концентрирано в една изпълнима команда, разработена на програмния език C. Тук са реализирани алгоритмите от Глава 2, както и някои техни вариации. Всяко изпълнение на тази команда представлява един пуск на една от стъпките на предложения двуетапен метод.

Главният план на експеримента описва какви наночастици ще бъдат изследвани, какви опити ще бъдат пускани, каква комбинация от алгоритми

ще бъде използвана, дали ще се варират параметри, какви резултати ще се събират, къде ще се съхраняват и по какъв начин ще се комбинират и обобщават за визуализация. По същество главният план на експеримента представлява един Makefile със специфична структура. Тук обаче използваме не просто една стандартна Make команда, а комбинираме някои от по-малко известните съвременни функционалности на GNU Make с нови разширения, написани специално за настоящата софтуерна система, което превръща Make от тромав неудобен инструмент в гъвкав и експресивен домейн-специфичен език, подходящ за реализиране на целите, дефинирани в 6.1.

Спомагателните функционалности са библиотека от GNU Make функции, реализирани с помощта на Perl скриптове, които предоставят необходимите инструменти за изразяването на главния план на експеримента. Също така, включена е система за автоматизирано регресионно тестване на реализацията на алгоритмите от изчислителното ядро.

Визуализацията на графики се прави с Excel, като данните в реално време автоматично се извличат и формират в табличен вид според план на таблиците, който е част от главния план на експеримента. 3D визуализацията на атомни конфигурации се прави отделно в стандартни широко достъпни софтуерни приложения, четящи XYZ данни.

Така дефинираната архитектура обособява основните продължителни изчисления в една команда с ясно дефиниран интерфейс, което позволява тя да бъде внимателно оптимизирана за бързодействие. Същевременно планът на едно цяло изследване е концентриран в един Makefile с помощта на широка библиотека от специални функции, което позволява високо ниво на гъвкавост при провеждането му и нагледност при документирането му. Тази архитектурата може лесно да бъде разширена при появата на нови нужди с бъдещето развитие на софтуерната система, като например добавянето на графичен или уеб-базиран потребителски интерфейс, директно стъпвайки върху вече разработените съществуващи компоненти.

6.2.1. Изчислително ядро

Изчислителното ядро представлява една изпълнима команда, разработена на програмния език C (по стандарт ISO/IEC 9899:2011). Всяко изпълнение на тази команда представлява един пуск на една от стъпките на двуетапния метод. Изчислителното ядро се състои от 6 модула, както следва:

Модул за работа с XYZ файлове. Тук са събрани всички необходими функции за четене и писане на данни в де факто стандартния XYZ файлов формат за атомни конфигурации. Един примерен XYZ файл е показан на фиг. 6.1. Това е текстов

```
3000
#Algo=Diffusion Task=AuAg--3000-3004_4500~fcc_080M_Tprev1500_T1500_seed25
↳ #Energy=-9583.0102125318499 MinEnergy=-9583.0102125318499
↳ Temper=551.57657207140539 IterCnt=50618260 IterMax=80000000 #StopReason=IterMax
↳ JumpMax=80000000 JumpCnt=50618260 PbbtyJumpCnt=25311619 EqlbrIterMax=80000000
↳ EqlbrIterCnt=0 TemperChangeIterMax=10000 TemperChangeIterCnt=8260
↳ SnapshotIterMax=80000000 SnapshotIterCnt=50618260 #Nodes=3004 Num=3000
↳ Composition=AuAg Rneigh=5.26 #Rcut=6.7823411887046792
↳ TemperDelta=-1.8739842480310037e-05 #ZoomX=1.002 #ZoomY=1 #ZoomZ=1 ZoomMin=0.8
↳ ZoomMax=1.2 SaveNodes=0 RandState=2D43C0D10795E7100E4D586B2CFAB6D7
↳ #InitialRandState=5250B2EA33F5F116E134B987F06DA224
Au -5.8165665933600001 -1.9214831400000001 -19.320616619999999
Au -9.8402655085199981 -17.709002340000001 11.800856339999999
Au 1.8900739026000002 -0.00047634000000000001 -17.068808520000001
Au -1.9485816044400002 21.585799979999997 7.8422465399999997
Au 7.9086129746400005 19.785529560000001 -11.86733892
Au 7.9353311443200001 -11.868147779999999 -19.802561520000001
Au 13.2513822648 9.4453336199999995 3.77161422
Au -3.9182254092000002 -15.653129099999999 -15.654801899999999
Au 7.6774152621599994 -17.252285099999998 1.9167279000000002
Au -23.714611814520001 -3.9356801999999997 -0.016672920000000001
[...]
Ag 3.7796173664399997 -11.328081239999999 -11.32314648
Ag 1.9835312842800001 13.8258042 19.75329348
Ag 3.99379606884 -23.70382386 -3.9047772599999999
Ag -7.6161807576000005 -11.41884288 11.415396300000001
Ag -9.7092440686800003 -15.49355826 -9.6807108599999996
Ag -5.6966639266800003 -15.166120920000001 5.6890112400000001
Ag -1.9448296956 17.471360700000002 -11.64773598
Ag -3.95490949092 23.849062679999999 7.9369484400000001
Ag 11.535564138120002 0.0028957800000000001 15.35114688
Ag -19.47760804116 3.8984379599999999 -7.7750826000000002
[...]
```

Фиг. 6.1. Примерен XYZ файл за един от резултатите, постигнати в Глава 5 (по-конкретно, това е атомната конфигурация, визуализирана на фиг. 5.1б).

Тук са използвани следните означения: ↳ – продължение на предишния ред;
[...] – съкратени редове.

файл, организиран по следния начин:

- Първият ред съдържа само едно число n , което определя броя възли в разглежданата решетка.
- Вторият ред няма стандартизирано значение и се игнорира при четене от други софтуерни продукти. За настоящата система обаче този ред представлява дълъг списък от променливи с техните стойности. Този списък се използва за задаване на входни параметри, за показване на резултати относно енергията, температурата и др. (всичко, различно от (x, y, z) координатите на атомите) и за запазване на текущото състояние на генератора на случайни числа.
- Всеки от следващите n реда представлява едни възел в решетката и съдържа следните колонки, разделени с разстояния или табулации: химичен елемент (или буквата **n**, когато възелът е празен), x координата, y координата, z координата. В зависимост от изследването, може да има и повече колонки, които да отразяват енергията на дадения атом, класификацията по слоеви групи и др.
- Файлът може да е предназначен за запазване на повече от една атомна конфигурация (напр. с цел създаване на анимация). В такъв случай, описаните по-горе $n + 2$ реда се повтарят необходимия брой пъти.

В този модул е обърнато специално внимание да се записват всички параметри, необходими за пълното възстановяване на вътрешното състояние на системата, с достатъчен брой цифри след десетичната запетая, така че след записването на един XYZ файл и последващото му прочитане да може да се възстанови абсолютно същото вътрешно състояние на системата. Това осигурява повторимост на резултатите и възможност за безопасно продължение след прекъсвания.

Модулът за работа с XYZ файлове също така се използва и за четене на параметрите на потенциалната енергия $r_{0,ab}$, A_{ab} , p_{ab} , ξ_{ab} , q_{ab} , които се задават в отделен файл с по-различен формат.

Модул за работа с параметри. Тук се съдържа списък на всички параметри, които системата използва, заедно с начина, по който те могат да бъдат

манипулирани. Параметрите се четат както от командния ред, така и от входния XYZ файл и се записват в произведените XYZ файлове. Параметрите могат да бъдат както входни, така и изходни. Всеки параметър има обозначен тип (напр. цяло число, число с плаваща запетая, текст и т. н.), стойност по подразбиране, може да има минимална и максимална допустима стойност, както и help-текст. Примери за входни параметри са атомният състав (видове химични елементи и тяхната пропорция), максимален брой итерации, радиус на съседство и т. н. Примери за изходни параметри са причина за спиране, постигната енергия и т. н. Началното и текущото състояние на генератора на случайни числа също се пазят като параметри, с цел повтораемост на резултатите.

Като цяло, множеството от параметри и правилата за тяхната употреба са подбрани по такъв начин, че всеки XYZ файл, произведен от системата, може безпроблемно да се използва като входен файл за следващ пуск на същия или друг алгоритъм, само с елементарна промяна на командния ред. Това, освен всичко друго, осигурява и възможност за безопасно продължение на изчисленията след умишлени и неумишлени прекъсвания.

Общо системата използва около 50 параметъра. Списък на параметрите, които системата разпознава, заедно с пълния help-текст, който се генерира на базата на информацията в този модул, е показан на фиг. 6.2–6.6.

Модул за интерфейс с операционната система. Тук се съдържат функции от ниско ниво, чиято реализация е различна в зависимост от операционната система (Linux или Windows).

Модул за генериране на случайни числа. Тъй като Монте Карло симулациите използват огромно количество псевдослучайни числа, е редно да се обърне специално внимание на подбора на алгоритъм за тяхното генериране. Традиционно използваните генератори имат редица недостатъци. За настоящата софтуерна система е избран един от по-модерните алгоритми `xoroshiro128+`, който притежава следните качества:

- генерира случайни числа с много високо качество за некриптографски

Usage: tsuyoyama [<options>] [InputFile]

This program is designed for finding optimal clusters of metal atoms realizing hybrid optimization approach.

Parameter processing works as follows. (For a list of parameters, see below.)

1. Parameter values are read (as strings), in the following order. If a parameter is encountered multiple times, the last specified value wins (unless it is found multiple times in the input file, which is an error).

- (1) From the built-in defaults.
- (2) From the command line, before the last input file name is encountered.
- (3) From the input file.
- (4) From the command line, the arguments after the last input file name.

An input file name cannot be specified inside the input file.

Parameters whose names begin with a "#" symbol are ignored on input. Their purpose is only to display information on output.

2. The values are evaluated. For FLOAT parameters, the special values 'INF', '-INF', 'NaN' mean positive infinity, negative infinity and "not-a-number", respectively.

For example, if the command line is

--IterMax=101 --JumpMax=20 file.xyz --EqlbrIterMax=5

and 'file.xyz' contains 'IterMax=4001 EqlbrIterMax=10', the result will be "IterMax=4001 JumpMax=20 EqlbrIterMax=5".

In the output files, parameters are written in the following order:

- (1) Parameters whose names appear in the input file, in that order.
- (2) Other parameters, in the order of their listing below.

Notwithstanding the above, a parameter is not written if it represents a file name, if its listing below explicitly states that it is not written, or if the parameter has never been read in, touched or otherwise manipulated by the program beyond its built-in default.

The intent is that output files can be safely reused as input, while keeping parameter lines as symbolically meaningful as possible.

In the input file, parameters are specified on the second line, with a syntax like '--Name1=value2 --Name2 --Name3=value2' (separated by one or more space or tab characters). The hyphens before the names are optional. Parameters without values are used only for determining the display order when writing to output files (see above). Values may be enclosed in double-quotes, which allows them to contain spaces and tab characters. No backslash-escaping or similar is recognized; a value cannot actually contain a double-quote or a new-line character.

On the command line, parameters are specified as options. Values should be specified with '=', though specifying later as a separate non-option argument is also possible. See below about non-options. The quoting rules of your shell and C runtime library apply. These tend to be complicated, especially on Windows, but usually you can at least quote with double-quotes. It is an error if after quote processing a value actually contains a double-quote or a new-line character.

Non-option arguments are equivalent to specifying values to the corresponding options, at the positions of the values. Non-option arguments may be intermixed with options, to facilitate use in scripts. The '--help' option will cooperate with your script. For example, if your script 'S' contains

tsuyoyama --IterMax=700 --InputFile --MinEnergyFile "\$@" --Temper=987

(Note: on Windows, replace "\$@" above with '%*'.)

then running 'S input.xyz minE.xyz --JumpMax=200' will work as expected, and running 'S --help' will (correctly) claim that IterMax now defaults to 700 and Temper is forced to 987 (overriding anything else). This gives you flexibility; putting it to good use or abuse is up to you. A contrived example is '--IterMax --JumpMax 300 --JumpMax=200 100', resulting in 'IterMax=300 JumpMax=100'. You don't have to write it that way.

'-' in place of an option is a non-option argument equivalent to '' (the empty string). Options that accept file names usually interpret this as an indication

Фиг. 6.2. Help-текст на командата от изчислителното ядро, заедно с пълния списък на разпознавани параметри и правилата за тяхната употреба (част 1).

```

to use a standard stream (STDIN or STDOUT).
'--' in place of an option means to treat any later arguments as non-option
arguments, even if they start with hyphens.

Character encoding: Any 8-bit ASCII-compatible encoding will work, as long as your
other tools (shell etc.) cooperate as appropriate (your use might not require
them to cooperate). A UTF-8 BOM is optional on input but is not written to
output.
Line ending: Both Unix-style (LF) and Windows-style (CRLF) line endings are
accepted. Output may be mixed between Unix-style and Windows-style depending on
your platform and the style used in your input. This is considered a bug and
will change in the future.
Errors and warnings are written to STDERR and, if debugging is enabled, also to
DebugFile. STDERR is not used for anything else by default. When an error is
detected, the exit status is one of the following:
1 for OS-generated errors during a file or IO operation.
2 for errors in the syntax of command line arguments.
3 for errors in the file format of the input file.
4 for errors in the file format of PropsFile.
5 for out-of-range values of input parameters.
6 when an architectural limit is exceeded (e.g. ridiculously long string).
7 when the OS refused to allocate virtual memory.
The 'tsuyoyama_DBG' environment variable, if set to a non-empty value, and only if
the program has been compiled for debugging, enables early debugging output to
STDERR (before DebugFile and DebugLevel have been evaluated).

Parameters named "...Cnt" are counters corresponding to parameters named "...Max".
They represent the current state of the system in the range from 0 to "...Max".
Generally a trial should start with all counters set to 0, but it is also
possible to start with an intermediate value (to support reading as input the
snapshot output from a previous run of the program).

Parameters:
--#StopReason=STRING (output-only; ignored on input)
    Reason for stopping the Monte Carlo cycle: one of 'IterMax', 'JumpMax',
    'EqIbrIterMax'. In intermediate snapshots, the value is 'Running'.
--Task=STRING (default:)
    Name of this trial. Not used for anything but saved to output files.
--Temper=FLOAT (default:1234)(MIN:1)(MAX:INF)
    Current temperature of the system. See TemperDelta for details.
--#Energy=FLOAT (output-only; ignored on input)(MIN:-INF)(MAX:INF)
    Total potential energy of the system. In ZoomFile, this includes zoom.
--MinEnergy=FLOAT (default:INF)(MIN:-INF)(MAX:INF)
    Minimum known total potential energy of the system. In the text below, 'MC'
    refers to the main Monte Carlo cycle, before applying zoom.
In the input: Does not include zoom. MC will try to find a lower value, but if
it can't, MinEnergyFile will just contain the initial configuration.
In SnapshotFile: #Energy>=MinEnergy; zoom not applied.
In MinEnergyFile: #Energy>=MinEnergy; zoom not applied.
    #Energy>MinEnergy is possible here only if MinEnergy was specified in the
    input but MC could never reach it.
In ZoomFile: #Energy>=MinEnergy; includes zoom.
    #Energy>MinEnergy is possible here only if MinEnergy was specified in the
    input, MC could never reach it (so #Energy>MinEnergy in MinEnergyFile
    too), and after zooming the initial configuration (since the MC results
    are ignored), the energy still did not decrease enough.
Note: So in the input, this is the minimum energy for MC only. You should not
specify a MinEnergy indented for MC+zoom because it is possible that
neither MC nor zoom will find it, yet still MC+zoom could have found it if
you hadn't specified it in the input.

```

Фиг. 6.3. Help-текст на командата от изчислителното ядро, заедно с пълния списък на разпознавани параметри и правилата за тяхната употреба (част 2).

```
--IterMax=INT (default:10000)(MIN:0)(MAX:4294967295)
    Number of permitted loop iterations of the Monte Carlo cycle.
--IterCnt=INT (default:0)(MIN:0)(MAX:IterMax)
    Iteration counter. See above about counters.
--JumpMax=INT (default:10000)(MIN:0)(MAX:4294967295)
    Number of permitted atom jumps in the Monte Carlo cycle.
--JumpCnt=INT (default:0)(MIN:0)(MAX:JumpMax)
    Jump counter. See above about counters.
--PbbyJumpCnt=INT (default:0)(MIN:0)(MAX:JumpCnt)
    Jump counter for jumps to a higher energy state. Counts a subset of the jumps
    counted by JumpCnt.
--EqlbrIterMax=INT (default:10)(MIN:0)(MAX:4294967295)
    Number of permitted consecutive iterations without significant decrease of
    energy in the Monte Carlo cycle. Used as a judgment of equilibrium. What
    energy decrease is significant is controlled by EqlbrEps.
--EqlbrIterCnt=INT (default:0)(MIN:0)(MAX:EqlbrIterMax)
    Counter for the equilibrium judgment. See above about counters.
--TemperChangeIterMax=INT (default:1000)(MIN:1)(MAX:4294967295)
    Number of iterations until the temperature changes. See also TemperDelta.
--TemperChangeIterCnt=INT (default:0)(MIN:0)(MAX:TemperChangeIterMax)
    Iteration counter for the temperature change. See above about counters.
--SnapshotIterMax=INT (default:1000)(MIN:0)(MAX:4294967295)
    Number of iterations until we output an intermediate snapshot of the system
    state.
--SnapshotIterCnt=INT (default:0)(MIN:0)(MAX:SnapshotIterMax)
    Iteration counter for snapshots. See above about counters. If set to 0, the
    first snapshot will come after SnapshotIterMax iterations. If set to MAX, the
    first snapshot will come immediately after atom placement.
--#Nodes=INT (output-only; ignored on input)(MIN:1)(MAX:4294967295)
    Number of nodes. This is the number on the first line of the XYZ file. Note
    that the given maximum value is dummy; there is a bug that the program may
    malfunction even with a smaller number of nodes, if the values of several
    other parameters happen to be unreasonably large, especially on 32-bit
    machines.
--Num=INT (default:4294967295)(MIN:1)(MAX:#Nodes)
    Number of atoms. Atoms may already be placed on the lattice in the input
    file. If Num is more than the number of placed ones, then some more will be
    added at random. If Num is less than the placed ones, then some will be
    deleted at random. Note that the funny default value is actually a special
    one that is evaluated to ceil(#Nodes/2).
--Composition=STRING (default:Au)
    A string like "Au2Cu3". Spaces and tabs are allowed, e.g. "Ag 2 Cu 3". A
    number may be omitted if it is 1, e.g. "AgCu3". One, two, three or more atom
    sorts may be specified. If the sum of the numbers does not equal Num, they
    are scaled proportionally, and it is an error if this scaling does not
    produce integer numbers of atoms. Atoms may already be placed on the lattice
    in the input file. If their sorts and counts contradict Composition, then
    some will be added, deleted or metamorphosed at random to obtain a count
    consistent with Composition.
--Rneigh=FLOAT (default:3.3)(MIN:0)(MAX:#Rcut)
    Radius within which we assume nodes are immediate neighbors of a node.
--#Rcut=FLOAT (output-only; ignored on input)(MIN:0)(MAX:INF)
    Calculated radius beyond which we assume no atoms interact with an atom.
--TemperDelta=FLOAT (default:0)(MIN:-INF)(MAX:INF)
    Parameter for the change of temperature. Temper changes by this value
    multiplied by TemperChangeIterMax, changing each time TemperChangeIterCnt
    reaches TemperChangeIterMax. The exception is when Temper would go below 1,
    in which case it is set to 1. Equivalently, 'T=max(1,T0+dT*i)', where 'T' is
    the value of Temper now, 'T0' is the value of Temper on input, 'dT' is
    TemperDelta, 'i' is the number of iterations since program startup plus the
```

Фиг. 6.4. Help-текст на командата от изчислителното ядро, заедно с пълния списък на разпознавани параметри и правилата за тяхната употреба (част 3).

```

value of TemperChangeIterCnt at program startup, rounded down to a multiple
of TemperChangeIterMax.
--#ZoomX=FLOAT (output-only; ignored on input)(MIN:ZoomMin)(MAX:ZoomMax)
    Expansion/contraction factor for the X axis. Only written to ZoomFile.
--#ZoomY=FLOAT (output-only; ignored on input)(MIN:ZoomMin)(MAX:ZoomMax)
    Expansion/contraction factor for the Y axis. Only written to ZoomFile.
--#ZoomZ=FLOAT (output-only; ignored on input)(MIN:ZoomMin)(MAX:ZoomMax)
    Expansion/contraction factor for the Z axis. Only written to ZoomFile.
--ZoomMin=FLOAT (default:1)(MIN:0.5)(MAX:1)
    Minimum zoom factor. If set to something other than 1, contraction of the
    lattice will be attempted to minimize the energy even further after finishing
    the Monte Carlo cycle.
--ZoomMax=FLOAT (default:1)(MIN:1)(MAX:2)
    Maximum zoom factor. If set to something other than 1, expansion of the
    lattice will be attempted to minimize the energy even further after finishing
    the Monte Carlo cycle.
--PeriodX=FLOAT (default:INF)(MIN:#Rcut*2)(MAX:INF)
    Period along the X axis. In ZoomFile, this includes zoom.
--PeriodY=FLOAT (default:INF)(MIN:#Rcut*2)(MAX:INF)
    Period along the Y axis. In ZoomFile, this includes zoom.
--PeriodZ=FLOAT (default:INF)(MIN:#Rcut*2)(MAX:INF)
    Period along the Z axis. In ZoomFile, this includes zoom.
--#NeighborsMax=INT (output-only; ignored on input)(MIN:0)(MAX:#FriendsMax)
    Calculated maximum number of immediate neighbors of a node. Not written to
    ZoomFile.
--#FriendsMax=INT (output-only; ignored on input)(MIN:0)(MAX:#Nodes-1)
    Calculated maximum number of nodes in the Rcut-vicinity of a node. Not
    written to ZoomFile.
--Formula=STRING (default:Gupta)
    Formula to use for the potential energy. Possible values are:
    Gupta   TB-SMA [Cleri and Rosato 1993].
    ExtFS   Extended Finnis-Sinclair [Dai et al. 2006].
--#Algo=STRING (output-only; ignored on input)
    Monte Carlo algorithm used:
    None     If the output was before the first Monte Carlo iteration.
    Diffusion If #Nodes-Num<#Nodes/16 (determined on the first iteration).
    Classic   If #Nodes-Num>=#Nodes/16 (determined on the first iteration).
--MemoLevel=INT (default:23)(MIN:0)(MAX:25)
    Memoization level. Possible values are:
    0 Don't memoize anything beyond the bare minimum.
    1 For each node, memoize the list of immediate neighbors.
    3 In addition to 1, for each node, memoize the list of Rcut-close nodes.
    7 In addition to 3, memoize energy data for Rcut-vicinities. Note: This is
      memory-intensive.
    8 Memoize only friend queries.
    9 The combination of 8 and 1.
    n+16 In addition to n, memoize energy data for each atom.
--DebugLevel=INT (default:1)(MIN:0)(MAX:3)
    Debug level. Not used unless the program has been compiled for debugging. You
    can check this with the '--version' option; if it contains "dbg", then this
    parameter is relevant. Possible values are:
    0 No debugging.
    1 Output information to DebugFile.
    2 In addition to 1, confirm each energy calculation and warn on failure.
    3 In addition to 2, be especially verbose in DebugFile.
--SaveNodes=INT (default:1)(MIN:0)(MAX:1)
    Whether to save unfilled nodes in MinEnergyFile and in ZoomFile, in addition
    to saving the atoms. In SnapshotFile, unfilled nodes are always saved.
--EqlbrEps=FLOAT (default:0.01)(MIN:0)(MAX:INF)
    Energy difference, which we regard as insignificant for the purpose of
    judging equilibrium.

```

Фиг. 6.5. Help-текст на командата от изчислителното ядро, заедно с пълния списък на разпознавани параметри и правилата за тяхната употреба (част 4).

```
--BoltzmannK=FLOAT (default:8.617330350e-5)(MIN:0)(MAX:INF)
    The Boltzmann constant. The default is the well-known value in eV/K units; if
    you work in other units, you need to specify the desired value.
--RandState=STRING (default:)
    State of the pseudo-random number generator. This should be a string of
    exactly 32 hex digits, as random as possible, but not all of them zeros.
    Alternatively, it can be the empty string "", in which case a state will be
    generated automatically using the entropy-gathering facilities of the
    operating system (namely, 'RtlGenRandom' on Windows and '/dev/urandom' on
    Linux and similar systems). If your OS does not provide such interface, or
    the request fails, the current time will be used as a low-quality random seed
    and a warning will be written to STDERR.
--#InitialRandState=STRING (output-only; ignored on input)
    State of the pseudo-random number generator that was provided on input with
    the RandState parameter, or, if one was not provided, the value that was
    generated at program startup. If you re-run the same or equivalent version of
    the program with the same data and the same parameters, and if you specify
    this value to the RandState parameter, you should be able to reproduce
    identical results. Especially useful for verifying results when a bug is
    discovered in the program.
--PropsFile=STRING (default:properties.txt)
    The potential parameters file.
    An empty string "" as a value means to use STDIN.
--InputFile=STRING (required; no default)
    The input file. This parameter cannot be specified inside the input file.
    An empty string "" as a value means to use STDIN.
--SnapshotFile=STRING (default:)
    The snapshots file. In addition to the snapshots controlled with
    SnapshotIterMax, a snapshot is also written after the end of the trial.
    An empty string "" as a value means to use STDOUT.
--MinEnergyFile=STRING (default:)
    The result file showing the configuration with minimum energy (or the initial
    configuration if #Energy never goes below MinEnergy) without
    expanding/contracting the lattice.
    An empty string "" as a value means to use STDOUT.
--ZoomFile=STRING (default:)
    If zooming is requested, the result file showing the configuration of
    MinEnergyFile after expanding/contracting the lattice.
    An empty string "" as a value means to use STDOUT.
--DebugFile=STRING (default:debug.txt)
    File for saving any debug information generated by DebugLevel.
    An empty string "" as a value means to use STDOUT.

Other options:
--version
    Shows version information and exits (unless overridden by '--help').
--help
    Shows this help and exits (unless overridden by '--version'). When generating
    the list of parameters, this option takes into account any parameters
    specified before and after it on the command line. Those specified before
    will be listed as "overriding" the built-in defaults, and those specified
    after will be listed as "forcing" parameters to the given values. The intent
    is that you can use this program in a script and the '--help' option will
    cooperate with your script. See above for an example. Note that if both
    '--help' and an input file name are given on the same command line, the
    program will not read the file; instead, the listing for InputFile will say
    whether it "overrides the default" or "forces" the file name to the given
    value; therefore the help listing for other parameters can be unhelpful to
    users if the input file is supplied by your script with many parameters in a
    manner that is opaque to the user.
```

Фиг. 6.6. Help-текст на командата от изчислителното ядро, заедно с пълния списък на разпознавани параметри и правилата за тяхната употреба (част 5).

приложения, успешно издържайки огромен набор от тестове;

- специално е оптимизиран за много висока производителност на x86 и x86-64 процесори;
- особено е подходящ за генериране на случайни числа с плаваща запетая;
- има голям период $2^{128} - 1$;
- текущото му състояние се състои само от 128 бита (т.е. 32 шестнадесетични цифри в текстов формат), което е удобно за запазването му в XYZ файлове и за използването му като параметър на командния ред.

В настоящата система този модул е изцяло взимстван от литературата [Blackman и Vigna, 2021] като код с отворен достъп.

Модул за работа със структури от данни. Този модул съдържа дефинициите на набор от структури от данни и операции с тях, които са необходими за реализирането на алгоритмите.

Модул за реализация на алгоритмите. Тук са реализирани алгоритмите от Глава 2, както и някои техни вариации. Специално внимание е обърнато на оптимизацията на кода за бързодействие на x86-64 процесори. За целта кодът е организиран по начин, който дава възможност на компилатора да го анализира достатъчно добре, за да приложи повече вградени оптимизации. Най-критичните фрагменти от код са реализирани по няколко начина, които са тествани за бързодействие върху набор от представителни тестове в реална среда, и е избран подходът с най-висока производителност.

6.2.2. Главен план на експеримента

Всяко изследване с двуетапния метод обикновено изисква стотици пускове на съставните алгоритми при различни условия. В предложената архитектура, главният план на експеримента се описва в един Makefile. Там се указва какви наночастици ще бъдат изследвани, какви опити ще бъдат пускани, каква комбинация от алгоритми ще бъде използвана, дали ще се варират параметри, какви данни ще се събират, къде ще се съхраняват и по какъв начин ще се комбинират и обобщават за визуализация.

Всички XYZ файлове на атомни конфигурации се съхраняват в малък брой директории (най-често една) на споделена файлова система, като информацията за това какво е специфичното в съдържанието на даден XYZ файл се съдържа в неговото име. Името на файла се парсира от системата, дефинирайки списък от променливи, който после се използва за определяне на параметрите на командния ред за командата на изчислителното ядро, в случай че някой от алгоритмите ще се пуска по-късно върху файла. Конкретната комбинация от параметри, която ще бъде зададена, зависи от нуждите на изследването и затова се описва детайлно в главния план на експеримента.

За да се улесни изразяването на по-сложни планове за изследвания в максимално компактен декларативен вид, променливите и параметрите могат да се комбинират с помощта на специално разработен за целта домейн-специфичен език (DSL), който позволява използването на аритметични и други функции, проверка на типовете, проверка с регулярни изрази и други екстри. Този подход дава високо ниво на гъвкавост за планирането на различни видове експерименти, както за изследването на наночастици, така и за изследването на поведението на самите алгоритми, вариране на параметри и т. н.

Разработеният DSL също така се използва и като език за заявки (query language) върху получените резултати, като позволява извличане на конкретна информация от потенциално хилядите XYZ файлове, произведени в рамките на едно изследване, и комбиниране на данните в табличен вид за визуализация на графики в реално време, по схема на таблиците, зададена в главния план на експеримента.

Главният Makefile се изпълнява с GNU Make, но в комбинация с много нови разширения, написани специално за настоящата софтуерна система. Използването на статични описателни имена на файлове в една директория и Make за генерирането на тези файлове прави достъпни всички класически предимства на GNU Make, като например синхронизиране изпълнението на плана, използвайки едновременно няколко процесорни ядра на един компютър или няколко компютъра с различни операционни системи. Системата е устойчива и може да продължи нормално след неочаквани прекъсвания като напр. спиране на тока, рестартиране

на операционната система и т.н. Също така, тази архитектура позволява да се прави дори промяна на плана на експеримента в крачка, като всички постигнати до момента резултати не се губят и могат да се използват за изпълнението на променения план. Предложеният DSL и другите разширения компенсират недостатъците на Makefile езика и значително повишават неговата експресивност, конкретно за изразяване на планове за експерименти с наночастици.

На фиг. 6.7 е показан фрагмент от главния план на експеримента от Глава 5. По същество, този код изразява съдържанието на табл. 5.2 и всички обяснения от 5.3.1 (с известни съкращения).

6.2.3. Спомагателни функционалности за анализ на резултатите и тестване

Спомагателните функционалности представляват библиотека от GNU Make функции, реализирани с помощта на Perl скриптове. Те предоставят необходимите инструменти за използването на описания в 6.2.2 DSL, а също така подпомагат и други аспекти на изразяването на главния план на експеримента. Освен това, включени са различни команди за обработка на XYZ файлове, функционалности за цветно показване на състоянието на напредъка на изпълнението на плана на експеримента в реално време, за запазване на лог файлове и за водене статистика за бързодействието.

Налична е и система за автоматизирано регресионно тестване на реализацията на алгоритмите от изчислителното ядро, която се използва при всяко издаване на нова версия на програмата.

Системата не включва специални инструменти за визуализация. Графиките се правят в Excel, на базата на автоматично извлечени от резултатите таблични данни. 3D визуализацията на атомни конфигурации се прави отделно в стандартни широко достъпни софтуерни приложения, четящи XYZ файлове.

Системата не включва графичен потребителски интерфейс, защото това значително би намалило гъвкавостта при дефинирането на план на експеримента. Досегашната ни практиката показва, че всяко ново изследване има някакъв уникален елемент в своя дизайн, който постепенно еволюира дори в процеса на

```
# All lists undergo Bash-like brace expansion.
SEEDS ?= 00..29
STEP1 ?= \
    AuAg--3000-4500_fcc_0040M_T{1000,1500,2000,2500}_seed{$(SEEDS)} \
    AuAg--3000-4500_ico_0040M_T{2000,2500,3000}_seed{$(SEEDS)} \
    Au3Ag--3000-4500_fcc_0040M_T{1000,1500,2000}_seed{$(SEEDS)} \
    Au3Ag--3000-4500_ico_0040M_T{2500,3000,4000}_seed{$(SEEDS)} \
    AuAg3--3000-4500_fcc_0040M_T{1500,2000,2500}_seed{$(SEEDS)} \
    AuAg3--3000-4500_ico_0040M_T{2000,2500,3000}_seed{$(SEEDS)}
STEP2 ?= \
    AuAg--3004-4500_fcc_1000M_T1500_seed{$(SEEDS)} \
    AuAg--3004-4500_ico_1000M_T2500_seed{$(SEEDS)} \
    Au3Ag--3004-4500_fcc_1000M_T1500_seed{$(SEEDS)} \
    Au3Ag--3004-4500_ico_1000M_T3000_seed{$(SEEDS)} \
    AuAg3--3004-4500_fcc_1000M_T2000_seed{$(SEEDS)} \
    AuAg3--3004-4500_ico_1000M_T2500_seed{$(SEEDS)}
STEP3 ?= \
    AuAg--3000-3004_4500~fcc_008M_Tprev1500_T{1000,1500,2000}_seed{$(SEEDS)} \
    AuAg--3000-3004_4500~ico_008M_Tprev2500_T{1500,2000,2500,3000}_seed{$(SEEDS)} \
    Au3Ag--3000-3004_4500~fcc_008M_Tprev1500_T{1000,1500,2000}_seed{$(SEEDS)} \
    Au3Ag--3000-3004_4500~ico_008M_Tprev3000_T{1000,1500,2000,2500,3000}
↳ _seed{$(SEEDS)} \
    AuAg3--3000-3004_4500~fcc_008M_Tprev2000_T{1000,1500,2000}_seed{$(SEEDS)} \
    AuAg3--3000-3004_4500~ico_008M_Tprev2500_T{1500,2000,2500}_seed{$(SEEDS)}
STEP4 ?= \
    AuAg--3000-3004_4500~fcc_080M_Tprev1500_T1500_seed{$(SEEDS)} \
    AuAg--3000-3004_4500~ico_080M_Tprev2500_T2500_seed{$(SEEDS)} \
    Au3Ag--3000-3004_4500~fcc_080M_Tprev1500_T1500_seed{$(SEEDS)} \
    Au3Ag--3000-3004_4500~ico_080M_Tprev3000_T2000_seed{$(SEEDS)} \
    AuAg3--3000-3004_4500~fcc_080M_Tprev2000_T1500_seed{$(SEEDS)} \
    AuAg3--3000-3004_4500~ico_080M_Tprev2500_T2000_seed{$(SEEDS)}
SRO ?= \
    AuAg--3000-3004_4500~fcc_080M_Tprev1500_T1500_seed25.ssht \
    AuAg--3000-3004_4500~ico_080M_Tprev2500_T2500_seed11.ssht \
    Au3Ag--3000-3004_4500~fcc_080M_Tprev1500_T1500_seed04.ssht \
    Au3Ag--3000-3004_4500~ico_080M_Tprev3000_T2000_seed21.ssht \
    AuAg3--3000-3004_4500~fcc_080M_Tprev2000_T1500_seed28.ssht \
    AuAg3--3000-3004_4500~ico_080M_Tprev2500_T2000_seed01.ssht

TASKS ?= $(STEP1) $(STEP2) $(STEP3) $(STEP4) $(SRO)

taskPtn = »Composition:SrtNat?Srt?Nat?«--»Num:Nat«-»nodes:Nat«_»ltnNodes:Nat?«
↳ »ltnSep:Ch??«»ltnShp:Nm«_»it:Dbl«M»tprevSep:Ch*?«»tprev:Nat?«_T»Temper:Dbl«
↳ _seed»seed:Nat«»ssht:Ch*«
parmsCode = inputClsc=input_---»nodes«_»ltnShp«.xyz \
    inputDfsn=trialsAll/»Composition«--»nodes«-»ltnNodes«_»ltnShp«_1000M_T»tprev«
↳ _seed»seed«.xyz \
    InputFile=»ltnSep?ltnShp?inputDfsn|inputClsc« Rneigh=»ltnSep?5.26|3.3« \
    IterMax=»rnd(it*1e6)«»: (it<=4000)« JumpMax=»IterMax« EqlbrIterMax=»IterMax« \
    TemperChangeIterMax=10000 TemperDelta=»dbl(0-(Temper-1)/(IterMax-10e3))« \
    SnapshotIterMax=»ssht?rnd(rnd(0-100/(TemperDelta*TemperChangeIterMax)))*
↳ TemperChangeIterMax|IterMax« \
    SnapshotIterCnt=»ssht?rnd(SnapshotIterMax-TemperChangeIterMax)|0« \
    MinEnergy=INF \
    IterCnt=0 JumpCnt=0 PbbtyJumpCnt=0 EqlbrIterCnt=0 TemperChangeIterCnt=0 \
    zoom=»bool(it>=80)« \
    ZoomMin=»zoom?it==320?0.99|0.8|1« ZoomMax=»zoom?it==320?1.01|1.2|1« \
    tgt=$$$@ nul=$(NulNativ) SnapshotFile=»ssht?tgt|nul« \
    MinEnergyFile=»ssht?nul|zoom?nul|tgt« ZoomFile=»ssht?nul|tgt« SaveNodes=0
```

Фиг. 6.7. Фрагмент от главния план на експеримента от Глава 5. Тук символът ↳ означава продължение на предишния ред.

самото провеждане на изследването. Това е много трудно да се „облече“ в някакъв стандартен набор от менюта и бутони, които в крайна сметка така или иначе ще останат неизползвани след приключването на конкретното изследване. За сметка на това, системата предлага удобен подход за пускане на опити в „пакетен режим“.

Ако на определен етап системата стане популярна сред не-технически ориентирани потребители и възникне нужда за графичен или уеб-базиран интерфейс, предложената архитектура дава възможност той да се добави, директно стъпвайки върху вече разработените съществуващи компоненти.

6.3. Изводи

Предложена е софтуерна архитектура и е разработена софтуерна система, реализираща двуетапния метод за оптимизация на биметални наноструктури и всички негови вариации. Архитектурата се състои от изчислително ядро, шаблон за главен план на експеримента и спомагателни функционалности за анализ на резултатите, тестване и визуализация.

Изчислителното ядро се състои от 6 модула и е оптимизирано за бързодействие на изчисленията. Главният план на експеримента позволява гъвкаво паралелно пускане със съчетаване на съставните алгоритми при различни условия. Системата има добра съвместимост с външни приложения за анализ и визуализация на резултатите. Разработеният софтуер работи с Linux и Windows операционни системи и използва стандартния XYZ формат за входни и изходни данни на атомните конфигурации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ – РЕЗЮМЕ НА ПОЛУЧЕНИТЕ РЕЗУЛТАТИ

За по-доброто разбиране на свойствата на металните наночастици и успешното им приложение в индустрията е необходимо едновременното развитие в много научни и технологични направления. Едно от тях е компютърната симулация и търсенето на стабилни атомни конфигурации с числови методи. За повишаване на ефективността, приложимостта и достоверността на компютърните симулации е необходимо едновременното развитие на много изчислителни подходи, базирани на различна теоретична основа. Един от тях е Монте Карло оптимизацията с ТВ-потенциала. За успешното решаване на този проблем за глобална оптимизация при разнообразни условия е необходимо едновременното развитие и взаимно допълване на много различни евристични идеи. Една от тях е симулираното закаляване. Настоящият дисертационен труд се фокусира върху един вид такива алгоритми със симулирано закаляване и предлага едно конкретно алгоритмично подобрене. Все пак, надеждата е, че то ще позволи да се експериментира числово с малко по-трудни за оптимизация наночастици, при малко по-неблагоприятни условия, на малко по-несъвършена техника. Преимуществото на избрания подход е, че за него не е необходим суперкомпютър, и позволява свободно да се „сондира почвата“—за проследяване на възможни тенденции при определени метални комбинации, за търсене на закономерности, за планиране на по-тежки и скъпи експерименти.

Предложеният в настоящия дисертационен труд двуетапен решетъчен Монте Карло подход за оптимизация на биметални наносплави комбинира два основни алгоритъма: симулирано закаляване на широка решетка и симулирана дифузия. Математическият модел на наноструктурата я представя като съвкупност от атоми върху дадена решетка, взаимодействащи чрез ТВ-потенциал. За работа с наножици и нанопилми са дефинирани периодични гранични условия. Наноструктурите се оптимизират върху решетката с комбинирания метод от 2 етапа и 5 стъпки, като

различните стъпки са аранжирани така, че методът сам настройва подходящо най-важните си параметри. Бързодействието на Монте Карло алгоритмите се осигурява посредством използването на структури от данни и стратегия за предварителна обработка, която значително повишава ефикасността им. Освен двата основни алгоритъма, методът включва също така и допълнителна стъпка за релаксация с метод на молекулярната динамика.

Проведените числови експерименти убедително показват, че предложеният двуетапен метод дава по-добри резултати спрямо използването на едноетапен подход. Експериментално е установено, че конкретната формулировка на метода в 5 стъпки е уместна и води до успешно регулиране на параметрите, а най-подходящата пропорция за разпределяне на изчислителните ресурси между двата етапа е 30% за ширококрешетъчния алгоритъм и 70% за дифузионния алгоритъм.

По-задълбочено е изследвано влиянието на началната температура върху работата на ширококрешетъчния алгоритъм за симулираното закаляване. Тествани са голям брой наночастици от сребро и кобалт върху решетки с различни форми и големина, при общо 810 различни комбинации от условия. Резултатите показват, че най-важният фактор за определяне на подходящата начална температура е размерът на решетката, като температурата трябва да бъде особено висока когато се поставя малка частица върху голяма решетка. Видът на химичния елемент също има известно значение, а видът на решетката не оказва съществено влияние.

За да се демонстрира приложимостта на предложения двуетапен подход, методът е адаптиран за работа с наноклетки и е използван за изследване на атомното подреждане и процесите на повърхностна сегрегация в златно-сребърни наноклетки от 3000 атома. Предложен е нов подход за генериране на решетки с променливи нива на компресиране на възлите, който позволява моделирането на кухни в наноклетките. Дефинирана е модифицирана версия на параметъра на близък порядък на Warren–Cowley, която е приложима дори и за наночастици с ясно изразена повърхностна сегрегация. Направен е сравнителен анализ на резултатите за три състава ($\text{Au} : \text{Ag} = 1 : 1, 1 : 3, 3 : 1$) и две решетки (fcc и икосаедрична), който показва, че fcc наноклетките имат по-тънки стени, кухня с по-голям радиус и повече нискокоординирани атоми на повърхността в сравнение

с икосаедричните. В процеса на дифузия, Ag атомите показват тенденция да мигрират към двете повърхности на наноклетката, поради което вътрешните слоеве на Au-обогатените сплави са практически лишени от Ag и преобладават Au–Au връзките. Ag-обогатените сплави имат максимален брой смесени Ag–Au връзки и по-еднороден локален порядък и на двете кристални решетки.

Двуетапният метод и неговите вариации са реализирани в софтуерна система, като е предложена софтуерна архитектура, която позволява високо ниво на оптимизиране ефикасността на изчисленията, гъвкаво паралелно пускане със съчетаване на съставните алгоритми при различни условия и добра съвместимост с външни приложения за анализ и визуализация на резултатите. Разработеният софтуер работи с Linux и Windows операционни системи и използва стандартния XYZ формат за входни и изходни данни на атомните конфигурации.

Изчисленията за целите на настоящия дисертационен труд са проведени на персонални компютри, като са направени над 30 000 пуска на различните алгоритми, което сумарно представлява чисто изчислително време от над 100 ядроденоноция.

Като бъдещо развитие на изследването се планира рекалибрирането на константите на функцията в ТВ-потенциала по новопубликувани в литературата резултати от DFT изчисления на конкретни частици, така че двуетапният метод да възпроизвежда важни аспекти на техните конфигурации и да позволява експериментиране със сходни частици с изрични данни за ниво на достоверност.

ПРИНОСИ

Основните резултати, представени в настоящия дисертационен труд, могат да се обобщят както следва:

1. Предложен е двуетапен решетъчен Монте Карло метод за оптимизация на биметални наноструктури, включително наночастици, наножици и нанофилми, с първи етап симулирано закаляване върху широка решетка и втори етап симулирана дифузия. Методът се реализира с помощта на структури от данни и стратегия за предварителна обработка, които значително повишават ефикасността му, и позволяват да се оптимизират наноструктури от няколко стотици до няколко хиляди атома на стандартен персонален компютър.
2. Експериментално е установено, че за разпределянето на изчислителните ресурси между двата етапа на метода ефективна стратегия представлява да се използва 30% от времето за първия етап и 70% от времето за втория етап.
3. Експериментално е установено, че конкретният начин, по който методът е формулиран в 5 стъпки, е уместен и води до успешно регулиране на параметрите.
4. Изследвано е влиянието на началната температура върху работата на широкорешетъчния Монте Карло алгоритъм при различни решетки и химични елементи. Експериментално е установено, че за избирането на подходяща начална температура, най-важен фактор е размерът на решетката, като най-високи температури се изискват при поставянето на малка частица върху голяма решетка. Видът химичен елемент също има известно значение, а видът на решетката не оказва съществено влияние.

5. Направена е адаптация на предложения двуетапен метод за работа с наноклетки. С него са изследвани атомното подреждане и процесите на повърхностна сегрегация в златно-сребърни наноклетки от 3000 атома. Сравнителен анализ на резултатите за три състава ($\text{Au} : \text{Ag} = 1 : 1, 1 : 3, 3 : 1$) и две решетки (fcc и икосаедрична) показва, че fcc наноклетките имат по-тънки стени, кухня с по-голям радиус и повече нискокоординирани атоми на повърхността в сравнение с икосаедричните. Ag атомите показват тенденция да мигрират към двете повърхности на наноклетката, поради което вътрешните слоеве на Au-обогатените сплави са практически лишени от Ag и преобладават Au–Au връзките. Ag-обогатените сплави имат максимален брой смесени Ag–Au връзки и по-еднороден локален порядък и на двете кристални решетки.
6. Предложена е софтуерна архитектура за реализиране на двуетапния метод, която позволява високо ниво на оптимизиране ефикасността на изчисленията, гъвкаво паралелно пускане със съчетаване на съставните алгоритми при различни условия и добра съвместимост с външни приложения за анализ и визуализация на резултатите.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. R. **Mikhov**, V. Myasnichenko, L. Kirilov, N. Sdobnyakov, P. Matrenin, D. Sokolov, S. Fidanova (**2020**). A two-stage Monte Carlo approach for optimization of bimetallic nanostructures. In: *Proceedings of the Federated Conference on Computer Science and Information Systems: FedCSIS 2020* (M. Ganzha, L. Maciaszek, M. Paprzycki, eds.), pp. 285–288. Annals of Computer Science and Information Systems, vol. 21. IEEE. [⟨https://doi.org/10.15439/2020F135⟩](https://doi.org/10.15439/2020F135)
2. R. **Mikhov**, V. Myasnichenko, S. Fidanova, L. Kirilov, N. Sdobnyakov (**2021**). Influence of the temperature on simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization. In: *Advanced Computing in Industrial Mathematics: BGSIAM 2018* (I. Georgiev, H. Kostadinov, E. Lilkova, eds.), pp. 278–290. Studies in Computational Intelligence, vol. 961. Springer International Publishing, Cham. [⟨https://doi.org/10.1007/978-3-030-71616-5_25⟩](https://doi.org/10.1007/978-3-030-71616-5_25)
3. R. **Mikhov**, V. Myasnichenko, L. Kirilov, N. Sdobnyakov, P. Matrenin, D. Sokolov, S. Fidanova (**2022**). On the problem of bimetallic nanostructures optimization: an extended two-stage Monte Carlo approach. In: *Recent Advances in Computational Optimization: WCO 2020* (S. Fidanova, ed.), pp. 235–250. Studies in Computational Intelligence, vol. 986. Springer International Publishing, Cham. [⟨https://doi.org/10.1007/978-3-030-82397-9_12⟩](https://doi.org/10.1007/978-3-030-82397-9_12)
4. V. **Myasnichenko**, R. Mikhov, N. Sdobnykov, L. Kirilov, A. Bazulev (**2025**). Lattice Monte Carlo simulation of atomic ordering in gold-silver nanocages. *WSEAS Transactions on Electronics*, vol. 16, pp. 157–167. [⟨https://doi.org/10.37394/232017.2025.16.16⟩](https://doi.org/10.37394/232017.2025.16.16)

СПИСЪК НА ЗАБЕЛЯЗАНИ ЦИТИРАНИЯ НА ПУБЛИКАЦИИТЕ

Забелязани са следните цитирания на публикации по дисертационния труд:

- R. **Mikhov**, V. Myasnichenko, L. Kirilov, N. Sdobnyakov, P. Matrenin, D. Sokolov, S. Fidanova (2020). A two-stage Monte Carlo approach for optimization of bimetallic nanostructures. In: *Proceedings of the Federated Conference on Computer Science and Information Systems: FedCSIS 2020* (M. Ganzha, L. Maciaszek, M. Paprzycki, eds.), pp. 285–288. Annals of Computer Science and Information Systems, vol. 21. IEEE. [⟨https://doi.org/10.15439/2020F135⟩](https://doi.org/10.15439/2020F135)
- 1. M. **Dai**, X. Feng, H. Yu, W. Guo (2022). A novel spectral ensemble clustering algorithm based on social group migratory behavior and emotional preference. In: *Knowledge Science, Engineering and Management: KSEM 2022*, vol. 3 (G. Memmi, B. Yang, L. Kong, T. Zhang, M. Qiu, eds.), pp. 316–328. Lecture Notes in Computer Science, vol. 13370. Springer International Publishing, Cham. [⟨https://doi.org/10.1007/978-3-031-10989-8_25⟩](https://doi.org/10.1007/978-3-031-10989-8_25)
- 2. M. **Dai**, X. Feng, H. Yu, W. Guo, X. Li (2023). A Monte Carlo manifold spectral clustering algorithm based on emotional preference and migratory behavior. *Applied Intelligence*, vol. 53(16), pp. 19742–19764. [⟨https://doi.org/10.1007/s10489-023-04484-w⟩](https://doi.org/10.1007/s10489-023-04484-w)
- 3. V. **Todorov** (2022). An overview of lattice and adaptive approaches for multidimensional integrals. In: *Recent Advances in Computational Optimization: WCO 2021* (S. Fidanova, ed.), pp. 333–348. Studies in Computational Intelligence, vol. 1044. Springer International Publishing, Cham. [⟨https://doi.org/10.1007/978-3-031-06839-3_19⟩](https://doi.org/10.1007/978-3-031-06839-3_19)
- R. **Mikhov**, V. Myasnichenko, L. Kirilov, N. Sdobnyakov, P. Matrenin, D. Sokolov, S. Fidanova (2022). On the problem of bimetallic nanostructures optimization: an extended two-stage Monte Carlo approach. In: *Recent Advances in Computational Optimization: WCO 2020* (S. Fidanova, ed.), pp. 235–250. Studies in Computational Intelligence, vol. 986. Springer International Publishing, Cham. [⟨https://doi.org/10.1007/978-3-030-82397-9_12⟩](https://doi.org/10.1007/978-3-030-82397-9_12)
- 4. D. **Rapetti**, C. Roncaglia, R. Ferrando (2023). Optimizing the shape and chemical ordering of nanoalloys with specialized walkers. *Advanced Theory and Simulations*, vol. 6(9), pp. 2300268-1–2300268-13. [⟨https://doi.org/10.1002/adts.202300268⟩](https://doi.org/10.1002/adts.202300268)

5. C. **Roncaglia** (2024). *Development and application of computational methods for the investigation of the structures of metal nanoparticles*. PhD thesis, Physics Department, University of Genoa, Italy.
[⟨https://hdl.handle.net/20.500.14242/67950⟩](https://hdl.handle.net/20.500.14242/67950)
6. V. **Todorov** (2022). An overview of lattice and adaptive approaches for multidimensional integrals. In: *Recent Advances in Computational Optimization: WCO 2021* (S. Fidanova, ed.), pp. 333–348. Studies in Computational Intelligence, vol. 1044. Springer International Publishing, Cham.
[⟨https://doi.org/10.1007/978-3-031-06839-3_19⟩](https://doi.org/10.1007/978-3-031-06839-3_19)
7. V. **Todorov**, I. Dimov, R. Georgieva (2022). Advanced biased stochastic approach for solving Fredholm integral equations. In: *Recent Advances in Computational Optimization: WCO 2021* (S. Fidanova, ed.), pp. 349–371. Studies in Computational Intelligence, vol. 1044. Springer International Publishing, Cham.
[⟨https://doi.org/10.1007/978-3-031-06839-3_20⟩](https://doi.org/10.1007/978-3-031-06839-3_20)

УЧАСТИЕ В НАУЧНОИЗСЛЕДОВАТЕЛСКИ ПРОЕКТИ

Настоящият дисертационен труд и публикациите към него включват резултати, получени при работа по следните научноизследователски проекти:

- „Информационни и комуникационни технологии за единен цифров пазар в науката, образованието и сигурността“ (2018–2021). Национална научна програма, МОН. ИКТвНОС Д01-205/23.11.2018. Р-л за ИИКТ–БАН: проф. д-р Геннадий Агре.
- „Математически модели, методи и алгоритми за решаване на трудни оптимизационни задачи за постигане на висока сигурност в комуникациите и по-добра икономическа устойчивост“ (2021–2025). ФНИ, Фундаментални научни изследвания 2021 г., КП-06-Н52/7 от 19.11.2021 г. Р-л: проф. д-р Васил Гуляшки.

ДЕКЛАРАЦИЯ ЗА ОРИГИНАЛНОСТ НА РЕЗУЛТАТИТЕ

Декларирам, че настоящата дисертация съдържа оригинални резултати, получени при проведени от мен научни изследвания с подкрепата и съдействието на научния ми ръководител. Резултатите, които са получени, описани и/или публикувани от други учени, са надлежно и подробно цитирани в библиографията.

Настоящата дисертация не е прилагана за придобиване на научна степен в друго висше училище, университет или научен институт.

Подпис:

БИБЛИОГРАФИЯ

1. A. **Abraham**, H. Nie, M. Schoenitz, A. B. Vorozhtsov, M. Lerner, A. Pervikov, N. Rodkevich, E. L. Dreizin (**2016**). Bimetal Al–Ni nano-powders for energetic formulations. *Combustion and Flame*, vol. 173, pp. 179–186.
<<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.08.015>>
2. A. B. **Alchagirov**, B. B. Alchagirov, T. M. Taova, K. B. Khokonov (**2001**). Surface energy and surface tension of solid and liquid metals. Recommended values. *Transactions of JWRI*, vol. 30(S), pp. 287–291. ISSN: 0387-4508.
<<https://repository.exst.jaxa.jp/dspace/handle/a-is/48071>>
3. S. **Ali**, V. S. Myasnichenko, E. C. Neyts (**2016**). Size-dependent strain and surface energies of gold nanoclusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18(2), pp. 792–800. <<https://doi.org/10.1039/C5CP06153A>>
4. R. I. **Babicheva**, A. S. Semenov, S. V. Dmitriev, K. Zhou (**2019**). Effect of grain boundary segregations on martensitic transformation temperatures in NiTi bi-crystals. *Letters on Materials*, vol. 9(2), pp. 162–167.
<<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-2-162-167>>
5. E. **Baibuz**, S. Vigonski, J. Lahtinen, J. Zhao, V. Jansson, V. Zadin, F. Djurabekova (**2018**). Migration barriers for surface diffusion on a rigid lattice: challenges and solutions. *Computational Materials Science*, vol. 146, pp. 287–302.
<<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.12.054>>
6. G. D. **Barmparis**, Z. Lodziana, N. Lopez, I. N. Remediakis (**2015**). Nanoparticle shapes by using Wulff constructions and first-principles calculations. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 6, pp. 361–368. <<https://doi.org/10.3762/bjnano.6.35>>
7. D. A. **Bashkova**, Y. Y. Gafner, S. L. Gafner (**2019**). On the prospects of using a phase transition in Ag nanoclusters for information recording processes. *Letters on Materials*, vol. 9(4), pp. 382–385. <<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-4-382-385>>
8. G. **Bilalbegović** (**2000**). Structures and melting in infinite gold nanowires. *Solid State Communications*, vol. 115(2), pp. 73–76.
<[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(00\)00149-6](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(00)00149-6)>
9. D. **Blackman**, S. **Vigna** (**2021**). Scrambled linear pseudorandom number generators. *ACM Transactions on Mathematical Software*, vol. 47(4), pp. 36-1–36-32.
<<https://doi.org/10.1145/3460772>>

10. W. **Cai**, Y. Feng, X. Shao, Z. Pan (**2002**). Optimization of Lennard-Jones atomic clusters. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 579(1–3), pp. 229–234. [⟨https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(01\)00730-8⟩](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(01)00730-8)
11. W. **Cai**, X. **Shao** (**2002**). A fast annealing evolutionary algorithm for global optimization. *Journal of Computational Chemistry*, vol. 23(4), pp. 427–435. [⟨https://doi.org/10.1002/jcc.10029⟩](https://doi.org/10.1002/jcc.10029)
12. F. **Calvo** (**2008**). Solid-solution precursor to melting in onion-ring Pd–Pt nanoclusters: a case of second-order-like phase change? *Faraday Discussions*, vol. 138, pp. 75–88. [⟨https://doi.org/10.1039/B702732J⟩](https://doi.org/10.1039/B702732J)
13. F. **Calvo**, D. Schebarchov, D. J. Wales (**2016**). Grand and semigrand canonical basin-hopping. *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 12(2), pp. 902–909. [⟨https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00962⟩](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00962)
14. **Cambridge Cluster Database**. D. J. Wales, J. P. K. Doye, A. Dullweber, M. P. Hodges, F. Y. Naumkin, F. Calvo, J. Hernández-Rojas, T. F. Middleton. *The Cambridge Cluster Database*. [⟨https://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html⟩](https://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html)
15. C. **Chen**, Y. Zuo, W. Ye, X. Li, Z. Deng, S. P. Ong (**2020**). A critical review of machine learning of energy materials. *Advanced Energy Materials*, vol. 10(8), pp. 1903242-1–1903242-36. [⟨https://doi.org/10.1002/aenm.201903242⟩](https://doi.org/10.1002/aenm.201903242)
16. L. **Cheng**, W. Cai, X. Shao (**2004**). A connectivity table for cluster similarity checking in the evolutionary optimization method. *Chemical Physics Letters*, vol. 389(4–6), pp. 309–314. [⟨https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.03.125⟩](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.03.125)
17. L. **Cheng**, Y. Feng, J. Yang, J. Yang (**2009**). Funnel hopping: searching the cluster potential energy surface over the funnels. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 130(21), pp. 214112-1–214112-7. [⟨https://doi.org/10.1063/1.3152121⟩](https://doi.org/10.1063/1.3152121)
18. F. **Cleri**, V. **Rosato** (**1993**). Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*, vol. 48(1), pp. 22–33. [⟨https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.22⟩](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.22)
19. J. B. A. **Davis**, R. L. Johnston, L. Rubinovich, M. Polak (**2014**). Comparative modeling of chemical ordering in palladium-iridium nanoalloys. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 141(22), pp. 224307-1–224307-7. [⟨https://doi.org/10.1063/1.4903188⟩](https://doi.org/10.1063/1.4903188)
20. J. **Davoodi**, L. **Mehri** (**2011**). Molecular dynamics simulation of solidification of Ag-x%Au nanoalloy. In: *Diffusion in Solids and Liquids VI: DSL 2010* (A. Öchsner, G. E. Murch, J. M. P. Q. Delgado, eds.), pp. 143–148. Defect and Diffusion Forum, vol. 312–315. Trans Tech Publications Ltd. [⟨https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.312-315.143⟩](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.312-315.143)
21. J. **Diao**, K. Gall, M. L. Dunn, J. A. Zimmerman (**2006**). Atomistic simulations of the yielding of gold nanowires. *Acta Materialia*, vol. 54(3), pp. 643–653. [⟨https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.10.008⟩](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.10.008)
22. J. P. K. **Doye** (**2006**). Physical perspectives on the global optimization of atomic clusters. In: *Global Optimization: Scientific and Engineering Case Studies* (J. D. Pintér, ed.), pp. 103–139. Nonconvex Optimization and Its Applications, vol. 85. Springer US, Boston, MA. [⟨https://doi.org/10.1007/0-387-30927-6_5⟩](https://doi.org/10.1007/0-387-30927-6_5)

23. R. **Du**, S. Tang, X. Wu, Y. Xu, R. Chen, T. Liu (2019). Theoretical study of the structures of bimetallic Ag–Au and Cu–Au clusters up to 108 atoms. *Royal Society Open Science*, vol. 6(8), pp. 190342-1–190342-12. [⟨https://doi.org/10.1098/rsos.190342⟩](https://doi.org/10.1098/rsos.190342)
24. R. **Ferrando**, A. Fortunelli, R. L. Johnston (2008). Searching for the optimum structures of alloy nanoclusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10(5), pp. 640–649. [⟨https://doi.org/10.1039/B709000E⟩](https://doi.org/10.1039/B709000E)
25. U. **Gahn**, W. **Pitsch** (1989). Correlations between short-range order parameters during short-range order reactions. *Acta Metallurgica*, vol. 37(9), pp. 2455–2462. [⟨https://doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90042-4⟩](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90042-4)
26. A. Y. **Galashev**, O. R. Rakhmanova, V. A. Kovrov, Y. P. Zaikov (2019). Molecular dynamics study of the stability of aluminium coatings on iron. *Letters on Materials*, vol. 9(4), pp. 436–441. [⟨https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-4-436-441⟩](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-4-436-441)
27. S. B. **Gelfand**, S. K. **Mitter** (1993). Metropolis-type annealing algorithms for global optimization in $\mathbb{R}^d$. *SIAM Journal on Control and Optimization*, vol. 31(1), pp. 111–131. [⟨https://doi.org/10.1137/0331009⟩](https://doi.org/10.1137/0331009)
28. K. D. **Gilroy**, A. Ruditskiy, H.-C. Peng, D. Qin, Y. Xia (2016). Bimetallic nanocrystals: syntheses, properties, and applications. *Chemical Reviews*, vol. 116(18), pp. 10414–10472. [⟨https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00211⟩](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00211)
29. M. C. **Giménez**, W. **Schmicker** (2011). Monte Carlo simulation of nanowires of different metals and two-metal alloys. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134(6), pp. 064707-1–064707-6. [⟨https://doi.org/10.1063/1.3549900⟩](https://doi.org/10.1063/1.3549900)
30. S. **Goedecker** (2004). Minima hopping: an efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120(21), pp. 9911–9917. [⟨https://doi.org/10.1063/1.1724816⟩](https://doi.org/10.1063/1.1724816)
31. V. **Gorshkov**, V. **Privman** (2017). Kinetic Monte Carlo model of breakup of nanowires into chains of nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, vol. 122(20), pp. 204301-1–204301-10. [⟨https://doi.org/10.1063/1.5002665⟩](https://doi.org/10.1063/1.5002665)
32. F. **Granberg**, S. Parviainen, F. Djurabekova, K. Nordlund (2014). Investigation of the thermal stability of Cu nanowires using atomistic simulations. *Journal of Applied Physics*, vol. 115(21), pp. 213518-1–213518-5. [⟨https://doi.org/10.1063/1.4876743⟩](https://doi.org/10.1063/1.4876743)
33. S. K. **Gregurick**, M. H. Alexander, B. Hartke (1996). Global geometry optimization of $(\text{Ar})_n$ and $\text{B}(\text{Ar})_n$ clusters using a modified genetic algorithm. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104(7), pp. 2684–2691. [⟨https://doi.org/10.1063/1.470990⟩](https://doi.org/10.1063/1.470990)
34. J. **Guevara**, A. M. Llois, M. Weissmann (1995). Model potential based on tight-binding total-energy calculations for transition-metal systems. *Physical Review B*, vol. 52(15), pp. 11509–11516. [⟨https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.11509⟩](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.11509)
35. R. P. **Gupta** (1981). Lattice relaxation at a metal surface. *Physical Review B*, vol. 23(12), pp. 6265–6270. [⟨https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.6265⟩](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.6265)
36. W. A. **Harrison** (1994). Tight-binding methods. *Surface Science*, vol. 299–300, pp. 298–310. [⟨https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90662-9⟩](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90662-9)

37. B. **Hartke** (1999). Global cluster geometry optimization by a phenotype algorithm with niches: location of elusive minima, and low-order scaling with cluster size. *Journal of Computational Chemistry*, vol. 20(16), pp. 1752–1759.
<[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199912\)20:16<1752::AID-JCC7>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199912)20:16<1752::AID-JCC7>3.0.CO;2-0)>
38. A. W. **Hauser**, M. Schnedlitz, W. E. Ernst (2017). A coarse-grained Monte Carlo approach to diffusion processes in metallic nanoparticles. *The European Physical Journal D*, vol. 71(6), pp. 150-1–150-8. <<https://doi.org/10.1140/epjd/e2017-80084-y>>
39. X. **He**, F. Cheng, Z.-X. Chen (2016). The lattice kinetic Monte Carlo simulation of atomic diffusion and structural transition for gold. *Scientific Reports*, vol. 6(1), pp. 33128-1–33128-9. <<https://doi.org/10.1038/srep33128>>
40. L. R. **Hirsch**, A. M. Gobin, A. R. Lowery, F. Tam, R. A. Drezek, N. J. Halas, J. L. West (2006). Metal nanoshells. *Annals of Biomedical Engineering*, vol. 34(1), pp. 15–22. <<https://doi.org/10.1007/s10439-005-9001-8>>
41. J. H. **Hodak**, A. Henglein, M. Giersig, G. V. Hartland (2000). Laser-induced inter-diffusion in AuAg core-shell nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104(49), pp. 11708–11718. <<https://doi.org/10.1021/jp002438r>>
42. Z. D. **Hood**, K. P. Kubelick, K. D. Gilroy, D. Vanderlaan, X. Yang, M. Yang, M. Chi, S. Y. Emelianov, Y. Xia (2019). Photothermal transformation of Au–Ag nanocages under pulsed laser irradiation. *Nanoscale*, vol. 11(6), pp. 3013–3020. <<https://doi.org/10.1039/C8NR10002K>>
43. W. **Huang**, X. Lai, R. Xu (2011). Structural optimization of silver clusters from Ag₁₄₁ to Ag₃₁₀ using a Modified Dynamic Lattice Searching method with Constructed core. *Chemical Physics Letters*, vol. 507(1–3), pp. 199–202. <<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.03.070>>
44. B. E. **Husic**, D. Schebarchov, D. J. Wales (2016). Impurity effects on solid–solid transitions in atomic clusters. *Nanoscale*, vol. 8(43), pp. 18326–18340. <<https://doi.org/10.1039/C6NR06299G>>
45. S. **Iravani**, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, B. Zolfaghari (2014). Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Research in Pharmaceutical Sciences*, vol. 9(6), pp. 385–406. ISSN: 1735-5362. <<https://journals.lww.com/rips/fulltext/2014/09060/article.1>>
46. M. **Jahangiri**, A. Bajgholi, A. Fallah, A. Khodabandeh (2020). Effect of annealing method and applied stress on aging behavior of copper-aluminum bimetals. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 816, pp. 152676-1–152676-14. <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152676>>
47. J. **Jellinek**, E. B. **Krissinel** (1996). Ni_nAl_m alloy clusters: analysis of structural forms and their energy ordering. *Chemical Physics Letters*, vol. 258(1–2), pp. 283–292. <[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00636-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00636-7)>
48. H. **Jiang**, W. Cai, X. Shao (2002). A random tunneling algorithm for the structural optimization problem. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4(19), pp. 4782–4788. <<https://doi.org/10.1039/B206251H>>

49. J. **Julin**, I. Napari, H. Vehkamäki (2007). Comparative study on methodology in molecular dynamics simulation of nucleation. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126(22), pp. 224517-1–224517-8. [⟨https://doi.org/10.1063/1.2740269⟩](https://doi.org/10.1063/1.2740269)
50. S. **Karim**, M. E. Toimil-Molares, A. G. Balogh, W. Ensinger, T. W. Cornelius, E. U. Khan, R. Neumann (2006). Morphological evolution of Au nanowires controlled by Rayleigh instability. *Nanotechnology*, vol. 17(24), pp. 5954–5959. [⟨https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/24/009⟩](https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/24/009)
51. H. G. **Kim**, S. K. Choi, H. M. Lee (2008). New algorithm in the basin hopping Monte Carlo to find the global minimum structure of unary and binary metallic nanoclusters. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128(14), pp. 144702-1–144702-4. [⟨https://doi.org/10.1063/1.2900644⟩](https://doi.org/10.1063/1.2900644)
52. S. **Kirkpatrick**, C. D. Gelatt Jr., M. P. Vecchi (1983). Optimization by simulated annealing. *Science*, vol. 220(4598), pp. 671–680. [⟨https://doi.org/10.1126/science.220.4598.671⟩](https://doi.org/10.1126/science.220.4598.671)
53. D. **Knez**, M. Schnedlitz, M. Lasserus, A. Schiffmann, W. E. Ernst, F. Hofer (2018). Modelling electron beam induced dynamics in metallic nanoclusters. *Ultramicroscopy*, vol. 192, pp. 69–79. [⟨https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2018.05.007⟩](https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2018.05.007)
54. G. **Kovács**, S. M. Kozlov, K. M. Neyman (2017). Versatile optimization of chemical ordering in bimetallic nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121(20), pp. 10803–10808. [⟨https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11923⟩](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11923)
55. D. P. **Langley**, M. Lagrange, G. Giusti, C. Jiménez, Y. Bréchet, N. D. Nguyen, D. Bellet (2014). Metallic nanowire networks: effects of thermal annealing on electrical resistance. *Nanoscale*, vol. 6(22), pp. 13535–13543. [⟨https://doi.org/10.1039/C4NR04151H⟩](https://doi.org/10.1039/C4NR04151H)
56. P. M. **Larsen**, K. W. Jacobsen, J. Schiøtz (2018). Rich ground-state chemical ordering in nanoparticles: exact solution of a model for Ag-Au clusters. *Physical Review Letters*, vol. 120(25), pp. 256101-1–256101-5. [⟨https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.256101⟩](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.256101)
57. R. H. **Leary** (2000). Global optimization on funneling landscapes. *Journal of Global Optimization*, vol. 18(4), pp. 367–383. [⟨https://doi.org/10.1023/A:1026500301312⟩](https://doi.org/10.1023/A:1026500301312)
58. R. H. **Leary**, J. P. K. Doye (1999). Tetrahedral global minimum for the 98-atom Lennard-Jones cluster. *Physical Review E*, vol. 60(6), pp. R6320–R6322. [⟨https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.R6320⟩](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.R6320)
59. H. **Li**, J. M. Biser, J. T. Perkins, S. Dutta, R. P. Vinci, H. M. Chan (2008a). Thermal stability of Cu nanowires on a sapphire substrate. *Journal of Applied Physics*, vol. 103(2), pp. 024315-1–024315-9. [⟨https://doi.org/10.1063/1.2837053⟩](https://doi.org/10.1063/1.2837053)
60. J. H. **Li**, X. D. Dai, S. H. Liang, K. P. Tai, Y. Kong, B. X. Liu (2008b). Interatomic potentials of the binary transition metal systems and some applications in materials physics. *Physics Reports*, vol. 455(1–3), pp. 1–134. [⟨https://doi.org/10.1016/j.physrep.2007.09.004⟩](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2007.09.004)

61. J. Li, X. Sun, D. Qin (2016a). Ag-enriched Ag-Pd bimetallic nanoframes and their catalytic properties. *ChemNanoMat*, vol. 2(6), pp. 494–499.
<<https://doi.org/10.1002/cnma.201600080>>
62. X. Li, J. Fu, Y. Qin, S. Hao, J. Zhao (2016b). Gupta potentials for five HCP rare earth metals. *Computational Materials Science*, vol. 112(A), pp. 75–79.
<<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.10.014>>
63. X.-Y. Li, B. Zhu, R. Qi, Y. Gao (2019). Real-time simulation of nonequilibrium nanocrystal transformations. *Advanced Theory and Simulations*, vol. 2(1), pp. 1800127–1–1800127-8. <<https://doi.org/10.1002/adts.201800127>>
64. D. Li, Z. Zhang, Z. Wang, G. Li, J. Zhou, J. Zhu, D. Tang (2025). Interface thermal conductance of nonequilibrium thermal transport across nanoscale metal multilayers. *Advanced Devices & Instrumentation*, vol. 6, pp. 0104-1–0104-11.
<<https://doi.org/10.34133/adi.0104>>
65. W. Liu, P. Chen, R. Qiu, M. Khan, J. Liu, M. Hou, J. Duan (2017). A molecular dynamics simulation study of irradiation induced defects in gold nanowire. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 405, pp. 22–30. <<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.05.016>>
66. D. C. Liu, J. Nocedal (1989). On the limited memory BFGS method for large scale optimization. *Mathematical Programming*, vol. 45(1), pp. 503–528.
<<https://doi.org/10.1007/BF01589116>>
67. L. D. Lloyd, R. L. Johnston, S. Salhi, N. T. Wilson (2004). Theoretical investigation of isomer stability in platinum–palladium nanoalloy clusters. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14(11), pp. 1691–1704. <<https://doi.org/10.1039/B313811A>>
68. C. Loo, A. Lin, L. Hirsch, M.-H. Lee, J. Barton, N. Halas, J. West, R. Drezek (2004). Nanoshell-enabled photonics-based imaging and therapy of cancer. *Technology in Cancer Research & Treatment*, vol. 3(1), pp. 33–40.
<<https://doi.org/10.1177/153303460400300104>>
69. X. Lu, L. Au, J. McLellan, Z.-Y. Li, M. Marquez, Y. Xia (2007). Fabrication of cubic nanocages and nanoframes by dealloying Au/Ag alloy nanoboxes with an aqueous etchant based on Fe(NO₃)₃ or NH₄OH. *Nano Letters*, vol. 7(6), pp. 1764–1769.
<<https://doi.org/10.1021/nl070838l>>
70. M. Luo, Y. Liu, W. Huang, W. Qiao, Y. Zhou, Y. Ye, L.-S. Chen (2017). Towards flexible transparent electrodes based on carbon and metallic materials. *Micromachines*, vol. 8(1), pp. 12-1–12-16. <<https://doi.org/10.3390/mi8010012>>
71. J. Ma, J. E. Straub (1994). Simulated annealing using the classical density distribution. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 101(1), pp. 533–541.
<<https://doi.org/10.1063/1.468163>>
72. S. Mao, Y. Zhang, H. Li, H. Zeng, J.-M. Lin, K. Uchiyama (2017). Writing of nanowires via high viscosity-induced nano diffusive layer. *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5(45), pp. 11666–11671. <<https://doi.org/10.1039/C7TC03962J>>

73. K. **Michaelian**, N. Rendón, I. L. Garzón (1999). Structure and energetics of Ni, Ag, and Au nanoclusters. *Physical Review B*, vol. 60(3), pp. 2000–2010.
<<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.2000>>
74. R. **Mikhov**, V. Myasnichenko, L. Kirilov, N. Sdobnyakov, P. Matrenin, D. Sokolov, S. Fidanova (2020). A two-stage Monte Carlo approach for optimization of bimetallic nanostructures. In: *Proceedings of the Federated Conference on Computer Science and Information Systems: FedCSIS 2020* (M. Ganzha, L. Maciaszek, M. Paprzycki, eds.), pp. 285–288. Annals of Computer Science and Information Systems, vol. 21. IEEE.
<<https://doi.org/10.15439/2020F135>>
75. R. **Mikhov**, V. Myasnichenko, S. Fidanova, L. Kirilov, N. Sdobnyakov (2021). Influence of the temperature on simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization. In: *Advanced Computing in Industrial Mathematics: BGSIAM 2018* (I. Georgiev, H. Kostadinov, E. Lilkova, eds.), pp. 278–290. Studies in Computational Intelligence, vol. 961. Springer International Publishing, Cham.
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-71616-5_25>
76. R. **Mikhov**, V. Myasnichenko, L. Kirilov, N. Sdobnyakov, P. Matrenin, D. Sokolov, S. Fidanova (2022). On the problem of bimetallic nanostructures optimization: an extended two-stage Monte Carlo approach. In: *Recent Advances in Computational Optimization: WCO 2020* (S. Fidanova, ed.), pp. 235–250. Studies in Computational Intelligence, vol. 986. Springer International Publishing, Cham.
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-82397-9_12>
77. V. **Myasnichenko**, L. Kirilov, R. Mikhov, S. Fidanova, N. Sdobnyakov (2019a). Simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization. In: *Advanced Computing in Industrial Mathematics: BGSIAM 2017* (K. Georgiev, M. Todorov, I. Georgiev, eds.), pp. 277–289. Studies in Computational Intelligence, vol. 793. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-97277-0_23>
78. V. **Myasnichenko**, N. Sdobnyakov, L. Kirilov, R. Mikhov, S. Fidanova (2019b). Monte Carlo approach for modeling and optimization of one-dimensional bimetallic nanostructures. In: *Numerical Methods and Applications: NMA 2018* (G. Nikolov, N. Kolkovska, K. Georgiev, eds.), pp. 133–141. Lecture Notes in Computer Science, vol. 11189. Springer International Publishing, Cham.
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-10692-8_15>
79. V. **Myasnichenko**, N. Sdobnyakov, L. Kirilov, R. Mikhov, S. Fidanova (2020). Structural instability of gold and bimetallic nanowires using Monte Carlo simulation. In: *Recent Advances in Computational Optimization* (S. Fidanova, ed.), pp. 133–145. Studies in Computational Intelligence, vol. 838. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-22723-4_9>
80. V. **Myasnichenko**, S. Fidanova, R. Mikhov, L. Kirilov, N. Sdobnyakov (2021). Representation of initial temperature as a function in simulated annealing approach for metal nanoparticle structures modeling. In: *Advances in High Performance Computing: HPC 2019* (I. Dimov, S. Fidanova, eds.), pp. 61–72. Studies in Computational Intelligence, vol. 902. Springer International Publishing, Cham.
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-55347-0_6>

81. V. **Myasnichenko**, R. Mikhov, L. Kirilov, N. Sdobnykov, D. Sokolov, S. Fidanova (2022). Simulation of diffusion processes in bimetallic nanofilms. In: *Recent Advances in Computational Optimization: WCO 2020* (S. Fidanova, ed.), pp. 221–233. Studies in Computational Intelligence, vol. 986. Springer International Publishing, Cham. [⟨https://doi.org/10.1007/978-3-030-82397-9_11⟩](https://doi.org/10.1007/978-3-030-82397-9_11)
82. V. S. **Myasnichenko**, D. N. Sokolov, N. Y. Sdobnyakov, P. M. Ershov, N. I. Nepsha, A. D. Veselov, S. A. Veresov, R. Mikhov, L. Kirilov (2023). Adaptation of the Monte-Carlo method for modeling layer-by-layer growth of clusters and nanoalloys. *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*, vol. 16(1.1), pp. 225–230. [⟨https://doi.org/10.18721/JPM.161.138⟩](https://doi.org/10.18721/JPM.161.138)
83. V. **Myasnichenko**, R. Mikhov, N. Sdobnykov, L. Kirilov, A. Bazulev (2025). Lattice Monte Carlo simulation of atomic ordering in gold-silver nanocages. *WSEAS Transactions on Electronics*, vol. 16, pp. 157–167. [⟨https://doi.org/10.37394/232017.2025.16.16⟩](https://doi.org/10.37394/232017.2025.16.16)
84. V. S. **Myasnichenko**, M. D. **Starostenkov** (2012). Formation of fivefold axes in the FCC-metal nanoclusters. *Applied Surface Science*, vol. 260, pp. 51–53. [⟨https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.039⟩](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.039)
85. A. V. **Myshlyavtsev**, P. V. Stishenko, A. I. Svalova (2017). A systematic computational study of the structure crossover and coordination number distribution of metallic nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19(27), pp. 17895–17903. [⟨https://doi.org/10.1039/C6CP07571A⟩](https://doi.org/10.1039/C6CP07571A)
86. J. P. **Naik**, D. Cheneler, J. Bowen, P. D. Prewett (2017). Liquid-like behaviour of gold nanowire bridges. *Applied Physics Letters*, vol. 111(7), pp. 073104-1–073104-4. [⟨https://doi.org/10.1063/1.4989612⟩](https://doi.org/10.1063/1.4989612)
87. H. **Oh**, J. Lee, M. Lee (2018). Transformation of silver nanowires into nanoparticles by Rayleigh instability: comparison between laser irradiation and heat treatment. *Applied Surface Science*, vol. 427(B), pp. 65–73. [⟨https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.102⟩](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.102)
88. Y. **Oh**, M. **Lee** (2017). Single-pulse transformation of Ag thin film into nanoparticles via laser-induced dewetting. *Applied Surface Science*, vol. 399, pp. 555–564. [⟨https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.027⟩](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.027)
89. P. A. T. **Olsson**, H. S. **Park** (2011). Atomistic study of the buckling of gold nanowires. *Acta Materialia*, vol. 59(10), pp. 3883–3894. [⟨https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.03.012⟩](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.03.012)
90. E. **Panizon**, J. A. Olmos-Asar, M. Peressi, R. Ferrando (2015). Study of structures and thermodynamics of CuNi nanoalloys using a new DFT-fitted atomistic potential. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17(42), pp. 28068–28075. [⟨https://doi.org/10.1039/C5CP00215J⟩](https://doi.org/10.1039/C5CP00215J)
91. I. **Parsina**, C. DiPaola, F. Baletto (2012). A novel structural motif for free CoPt nanoalloys. *Nanoscale*, vol. 4(4), pp. 1160–1166. [⟨https://doi.org/10.1039/C1NR11171J⟩](https://doi.org/10.1039/C1NR11171J)
92. W. **Paszkowicz** (2013). Genetic algorithms, a nature-inspired tool: a survey of applications in materials science and related fields: Part II. *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 28(7), pp. 708–725. [⟨https://doi.org/10.1080/10426914.2012.746707⟩](https://doi.org/10.1080/10426914.2012.746707)

93. L. O. **Paz-Borbón**, T. V. Mortimer-Jones, R. L. Johnston, A. Posada-Amarillas, G. Barcaro, A. Fortunelli (2007). Structures and energetics of 98 atom Pd–Pt nanoalloys: potential stability of the Leary tetrahedron for bimetallic nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9(38), pp. 5202–5208. [⟨https://doi.org/10.1039/B707136A⟩](https://doi.org/10.1039/B707136A)
94. J. **Pillard**, A. Liwo, H. A. Scheraga (1999). An efficient deformation-based global optimization method (self-consistent basin-to-deformed-basin mapping (SCBDBM)). Application to Lennard-Jones atomic clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103(46), pp. 9370–9377. [⟨https://doi.org/10.1021/jp992741w⟩](https://doi.org/10.1021/jp992741w)
95. T. L. **Polgreen** (1985). Monte Carlo simulation of short range order relevant to CuAu. *Acta Metallurgica*, vol. 33(2), pp. 185–189. [⟨https://doi.org/10.1016/0001-6160\(85\)90136-1⟩](https://doi.org/10.1016/0001-6160(85)90136-1)
96. M. **Rauber**, F. Muench, M. E. Toimil-Molares, W. Ensinger (2012). Thermal stability of electrodeposited platinum nanowires and morphological transformations at elevated temperatures. *Nanotechnology*, vol. 23(47), pp. 475710-1–475710-8. [⟨https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/47/475710⟩](https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/47/475710)
97. H. S. **Ren**, X. Y. Ren, H. P. Xiong, W. W. Li, S. J. Pang, A. I. Ustinov (2019). Nano-diffusion bonding of Ti₂AlNb to Ni-based superalloy. *Materials Characterization*, vol. 155, pp. 109813-1–109813-11. [⟨https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109813⟩](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109813)
98. D. **Romero**, C. Barrón, S. Gómez (1999). The optimal geometry of Lennard-Jones clusters: 148–309. *Computer Physics Communications*, vol. 123(1), pp. 87–96. [⟨https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(99\)00259-3⟩](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(99)00259-3)
99. G. **Rossi**, R. **Ferrando** (2017). Combining shape-changing with exchange moves in the optimization of nanoalloys. *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1107, pp. 66–73. [⟨https://doi.org/10.1016/j.comptc.2017.01.002⟩](https://doi.org/10.1016/j.comptc.2017.01.002)
100. V. M. **Samsonov**, N. Y. Sdobnyakov, A. G. Bembel, D. N. Sokolov, N. V. Novozhilov (2013). Size dependence of the melting temperature of metallic films: two possible scenarios. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, vol. 5(4), pp. 04005-1–04005-3. ISSN: 2077-6772. [⟨https://jnep.sumdu.edu.ua/en/component/content/full_article/1055⟩](https://jnep.sumdu.edu.ua/en/component/content/full_article/1055)
101. V. M. **Samsonov**, N. Y. Sdobnyakov, A. G. Bembel, D. N. Sokolov, N. V. Novozhilov (2014). Thermodynamic approach to the size dependence of the melting temperatures of films. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, vol. 78(8), pp. 733–736. [⟨https://doi.org/10.3103/S1062873814080310⟩](https://doi.org/10.3103/S1062873814080310)
102. T. **Sannicolo**, M. Lagrange, A. Cabos, C. Celle, J.-P. Simonato, D. Bellet (2016). Metallic nanowire-based transparent electrodes for next generation flexible devices: a review. *Small*, vol. 12(44), pp. 6052–6075. [⟨https://doi.org/10.1002/smll.201602581⟩](https://doi.org/10.1002/smll.201602581)
103. D. **Schebarchov**, D. J. **Wales** (2013). A new paradigm for structure prediction in multicomponent systems. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139(22), pp. 221101-1–221101-4. [⟨https://doi.org/10.1063/1.4843956⟩](https://doi.org/10.1063/1.4843956)
104. D. **Schebarchov**, D. J. **Wales** (2015). Quasi-combinatorial energy landscapes for nanoalloy structure optimisation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17(42), pp. 28331–28338. [⟨https://doi.org/10.1039/C5CP01198A⟩](https://doi.org/10.1039/C5CP01198A)

105. S. **Schelstraete**, H. **Vershelde** (1997). Finding minimum-energy configurations of Lennard-Jones clusters using an effective potential. *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 101(3), pp. 310–315. [⟨https://doi.org/10.1021/jp9621181⟩](https://doi.org/10.1021/jp9621181)
106. M. **Schnedlitz**, M. Lasserus, R. Meyer, D. Knez, F. Hofer, W. E. Ernst, A. W. Hauser (2018). Stability of core-shell nanoparticles for catalysis at elevated temperatures: structural inversion in the Ni–Au system observed at atomic resolution. *Chemistry of Materials*, vol. 30(3), pp. 1113–1120. [⟨https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05075⟩](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05075)
107. A. **Sebetci**, Z. B. **Güvenç** (2004). Global minima for free Pt_N clusters ($N = 22\text{--}56$): a comparison between the searches with a molecular dynamics approach and a basin-hopping algorithm. *The European Physical Journal D – Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, vol. 30(1), pp. 71–79. [⟨https://doi.org/10.1140/epjd/e2004-00072-8⟩](https://doi.org/10.1140/epjd/e2004-00072-8)
108. X. **Shao**, L. Cheng, W. Cai (2004a). A dynamic lattice searching method for fast optimization of Lennard–Jones clusters. *Journal of Computational Chemistry*, vol. 25(14), pp. 1693–1698. [⟨https://doi.org/10.1002/jcc.20096⟩](https://doi.org/10.1002/jcc.20096)
109. X. **Shao**, H. Jiang, W. Cai (2004b). Parallel random tunneling algorithm for structural optimization of Lennard-Jones clusters up to $N = 330$. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, vol. 44(1), pp. 193–199. [⟨https://doi.org/10.1021/ci0340862⟩](https://doi.org/10.1021/ci0340862)
110. G.-F. **Shao**, M. Zhu, Y.-L. Shangguan, W.-R. Li, C. Zhang, W.-W. Wang, L. Li (2017). Structural optimization of Au–Pd bimetallic nanoparticles with improved particle swarm optimization method. *Chinese Physics B*, vol. 26(6), pp. 063601-1–063601-9. [⟨https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/6/063601⟩](https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/6/063601)
111. A. **Shayeghi**, D. Götz, J. B. A. Davis, R. Schäfer, R. L. Johnston (2015). Pool-BCGA: a parallelised generation-free genetic algorithm for the *ab initio* global optimisation of nanoalloy clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17(3), pp. 2104–2112. [⟨https://doi.org/10.1039/C4CP04323E⟩](https://doi.org/10.1039/C4CP04323E)
112. A. A. **Shirzadi**, E. R. **Wallach** (2004). New method to diffusion bond superalloys. *Science and Technology of Welding and Joining*, vol. 9(1), pp. 37–40. [⟨https://doi.org/10.1179/136217104225017125⟩](https://doi.org/10.1179/136217104225017125)
113. S. E. **Skrabalak**, L. Au, X. Li, Y. Xia (2007). Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages. *Nature Protocols*, vol. 2(9), pp. 2182–2190. [⟨https://doi.org/10.1038/nprot.2007.326⟩](https://doi.org/10.1038/nprot.2007.326)
114. S. E. **Skrabalak**, J. Chen, Y. Sun, X. Lu, L. Au, C. M. Cobley, Y. Xia (2008). Gold nanocages: synthesis, properties, and applications. *Accounts of Chemical Research*, vol. 41(12), pp. 1587–1595. [⟨https://doi.org/10.1021/ar800018v⟩](https://doi.org/10.1021/ar800018v)
115. H. **Takeuchi** (2006). Clever and efficient method for searching optimal geometries of Lennard-Jones clusters. *Journal of Chemical Information and Modeling*, vol. 46(5), pp. 2066–2070. [⟨https://doi.org/10.1021/ci600206k⟩](https://doi.org/10.1021/ci600206k)
116. T. J. **Toai**, G. Rossi, R. Ferrando (2008). Global optimisation and growth simulation of AuCu clusters. *Faraday Discussions*, vol. 138, pp. 49–58. [⟨https://doi.org/10.1039/B707813G⟩](https://doi.org/10.1039/B707813G)
117. **US Research Nanomaterials, Inc.** (2009). *Cobalt (Co) Nanoparticles- Properties, Applications*. AZoNano. [⟨https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3274⟩](https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3274)

118. L. **Verlet** (1967). Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, vol. 159(1), pp. 98–103. [⟨https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98⟩](https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98)
119. L. **Verlet** (1968). Computer “experiments” on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions. *Physical Review*, vol. 165(1), pp. 201–214. [⟨https://doi.org/10.1103/PhysRev.165.201⟩](https://doi.org/10.1103/PhysRev.165.201)
120. S. **Vigonski**, V. Jansson, S. Vlassov, B. Polyakov, E. Baibuz, S. Oras, A. Aabloo, F. Djurabekova, V. Zadin (2018). Au nanowire junction breakup through surface atom diffusion. *Nanotechnology*, vol. 29(1), pp. 015704–1–015704–10. [⟨https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa9a1b⟩](https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa9a1b)
121. D. **Vollath**, F. D. Fischer, D. Holec (2018). Surface energy of nanoparticles – influence of particle size and structure. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 9, pp. 2265–2276. [⟨https://doi.org/10.3762/bjnano.9.211⟩](https://doi.org/10.3762/bjnano.9.211)
122. D. J. **Wales**, J. P. K. **Doye** (1997). Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms. *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 101(28), pp. 5111–5116. [⟨https://doi.org/10.1021/jp970984n⟩](https://doi.org/10.1021/jp970984n)
123. D. J. **Wales**, H. A. **Scheraga** (1999). Global optimization of clusters, crystals, and biomolecules. *Science*, vol. 285(5432), pp. 1368–1372. [⟨https://doi.org/10.1126/science.285.5432.1368⟩](https://doi.org/10.1126/science.285.5432.1368)
124. B. **Wang**, Y. Han, S. Xu, L. Qiu, F. Ding, J. Lou, Y. Lu (2018). Mechanically assisted self-healing of ultrathin gold nanowires. *Small*, vol. 14(20), pp. 1704085–1–1704085–7. [⟨https://doi.org/10.1002/smll.201704085⟩](https://doi.org/10.1002/smll.201704085)
125. X. **Wang**, J. Zhang, Y. Wang, Y. Shen, Y. Zhang, Y. Zhang, N. Zhou (2025). Quantitative detection and cellular imaging of hydrogen sulfide using a SERS probe based on AuAg nanocages. *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 285, pp. 117580–1–117580–8. [⟨https://doi.org/10.1016/j.bios.2025.117580⟩](https://doi.org/10.1016/j.bios.2025.117580)
126. R. P. **White**, H. R. **Mayne** (1998). An investigation of two approaches to basin hopping minimization for atomic and molecular clusters. *Chemical Physics Letters*, vol. 289(5–6), pp. 463–468. [⟨https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00431-X⟩](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00431-X)
127. N. T. **Wilson**, R. L. **Johnston** (2002). A theoretical study of atom ordering in copper–gold nanoalloy clusters. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12(10), pp. 2913–2922. [⟨https://doi.org/10.1039/B204069G⟩](https://doi.org/10.1039/B204069G)
128. M. D. **Wolf**, U. **Landman** (1998). Genetic algorithms for structural cluster optimization. *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102(30), pp. 6129–6137. [⟨https://doi.org/10.1021/jp9814597⟩](https://doi.org/10.1021/jp9814597)
129. X. **Wu**, Y. **Sun** (2017). Stable structures and potential energy surface of the metallic clusters: Ni, Cu, Ag, Au, Pd, and Pt. *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 19(6), pp. 201–1–201–12. [⟨https://doi.org/10.1007/s11051-017-3907-6⟩](https://doi.org/10.1007/s11051-017-3907-6)
130. S. **Xu**, P. Li, Y. Lu (2018). In situ atomic-scale analysis of Rayleigh instability in ultrathin gold nanowires. *Nano Research*, vol. 11(2), pp. 625–632. [⟨https://doi.org/10.1007/s12274-017-1667-3⟩](https://doi.org/10.1007/s12274-017-1667-3)

131. G. **Xue** (1994). Improvement on the Northby algorithm for molecular conformation: better solutions. *Journal of Global Optimization*, vol. 4(4), pp. 425–440. [⟨https://doi.org/10.1007/BF01099267⟩](https://doi.org/10.1007/BF01099267)
132. L. A. **Zepeda-Ruiz**, B. Sadigh, J. Biener, A. M. Hodge, A. V. Hamza (2007). Mechanical response of freestanding Au nanopillars under compression. *Applied Physics Letters*, vol. 91(10), pp. 101907-1–101907-3. [⟨https://doi.org/10.1063/1.2778761⟩](https://doi.org/10.1063/1.2778761)
133. Y. **Zhang**, F. Xu, Y. Sun, C. Guo, K. Cui, Y. Shi, Z. Wen, Z. Li (2010). Seed-mediated synthesis of Au nanocages and their electrocatalytic activity towards glucose oxidation. *Chemistry – A European Journal*, vol. 16(30), pp. 9248–9256. [⟨https://doi.org/10.1002/chem.200903552⟩](https://doi.org/10.1002/chem.200903552)
134. J. **Zhang**, S. A. Winget, Y. Wu, D. Su, X. Sun, Z.-X. Xie, D. Qin (2016). Ag@Au concave cuboctahedra: a unique probe for monitoring Au-catalyzed reduction and oxidation reactions by surface-enhanced Raman spectroscopy. *ACS Nano*, vol. 10(2), pp. 2607–2616. [⟨https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b07665⟩](https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b07665)
135. Z. **Zhang**, C. Chen, G. Liu, C. Li, S. Kurosaka, S. Nagao, K. Suganuma (2019). Enhancement of bonding strength in Ag sinter joining on Au surface finished substrate by increasing Au grain-size. *Applied Surface Science*, vol. 485, pp. 468–475. [⟨https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.228⟩](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.228)
136. K. P. **Zolnikov**, D. S. Kryzhevich, A. V. Korchuganov (2019). Atomic mechanisms of high-speed migration of symmetric tilt grain boundaries in nanocrystalline Ni. *Letters on Materials*, vol. 9(2), pp. 197–201. [⟨https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-2-197-201⟩](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-2-197-201)
137. I. V. **Zorya**, G. M. Poletaev, R. Y. Rakitin, M. A. Ilyina, M. D. Starostenkov (2019). Interaction of impurity atoms of light elements with self-interstitials in fcc metals. *Letters on Materials*, vol. 9(2), pp. 207–211. [⟨https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-2-207-211⟩](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-2-207-211)
138. Т. В. **Запорожец**, А. М. Гусак, О. Н. Подолян (2012). Эволюция пор в нанооболочках – конкуренция прямого и обратного эффектов Киркендалла, эффектов Френкеля и Гиббса–Томсона (феноменологическое описание и компьютерная симуляция). *Успехи физики металлов*, т. 13, № 1, сс. 1–70. [⟨https://doi.org/10.15407/ufm.13.01.001⟩](https://doi.org/10.15407/ufm.13.01.001)
139. П. В. **Захаров**, А. В. Маркидонов, М. Д. Старostenkov, Г. М. Полетаев, А. М. Ерёмин, О. В. Обидина (2016). Влияние ударных послекасадных волн на межфазную границу биметаллов Ni-Al, Ni-Fe. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, т. 13, № 1, сс. 77–83. ISSN: 1811-1416. [⟨http://elibrary.ru/item.asp?id=25676537⟩](http://elibrary.ru/item.asp?id=25676537)
140. Е. А. **Корзникова**, Е. А. Шарapов, А. Р. Халиков, С. В. Дмитриев (2019). Моделирование кинетики упорядочения бинарного сплава в процессе диффузионной сварки. *Materials Technologies Design*, т. 1, № 1, сс. 58–64. ISSN: 2658-7572. [⟨http://journal.ugatu.su/index.php/mtd/article/view/1840⟩](http://journal.ugatu.su/index.php/mtd/article/view/1840)

141. И. П. **Лобзенко**, А. Р. Халиков, Е. А. Шарапов, Е. А. Корзникова, А. С. Семенов, С. В. Дмитриев (2019). Моделирование методом Монте-Карло процесса диффузионной сварки двух металлов через прокладку. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, т. 16, № 1, сс. 47–54. ISSN: 1811-1416. [⟨https://elibrary.ru/item.asp?id=37239603⟩](https://elibrary.ru/item.asp?id=37239603)
142. С. В. **Макаров**, М. Г. Олимов, В. А. Плотников, С. В. Хлебутина, О. С. Яковлева (2018). Формирование диффузионной зоны на границе раздела биметалла никель/алюминий. *Известия Алтайского государственного университета*, № 99, сс. 29–33. [⟨https://doi.org/10.14258/izvasu\(2018\)1-04⟩](https://doi.org/10.14258/izvasu(2018)1-04)
143. А. В. **Мышлявцев**, П. В. **Стищенко** (2012). Модификация алгоритма Метрополиса для моделирования металлических наночастиц. *Омский научный вестник*, № 107, сс. 21–25. ISSN: 1813-8225. [⟨https://journals.omgtu.ru/index.php/onv⟩](https://journals.omgtu.ru/index.php/onv)
144. В. С. **Мясниченко**, Н. Ю. Сдобняков, Л. Кирилов, Р. Михов (2019). Моделирование структуры и стабильности биметаллических нановолокон методом Монте-Карло. В: *Марчуковские научные чтения – 2019: Труды Международной конференции "Актуальные проблемы вычислительной и прикладной математики"*, сс. 351–357. Институт вычислительной математики и математической геофизики Сибирского отделения Российской академии наук. ISBN: 978-5-901548-42-4. [⟨http://conf.nsc.ru/amca2019/ru⟩](http://conf.nsc.ru/amca2019/ru)
145. В. С. **Мясниченко**, Р. Михов, Л. Кирилов, Н. Ю. Сдобняков, Д. Н. Соколов (2020). Изучение закономерностей диффузионной сегрегации в биметаллических ультратонких плёнках. В: *Химическая термодинамика и кинетика: сборник материалов Десятой Международной научной конференции*, сс. 290–292. Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого. [⟨https://doi.org/10.34680/978-5-89896-675-1/2020.thermodynamics⟩](https://doi.org/10.34680/978-5-89896-675-1/2020.thermodynamics)
146. В. А. **Полухин**, Н. А. **Ватолин** (1985). *Моделирование аморфных металлов*. Наука, Москва. [⟨http://i.uran.ru/nasledie/content/modelirovanie-amorfnyh-metallov⟩](http://i.uran.ru/nasledie/content/modelirovanie-amorfnyh-metallov)
147. Д. Н. **Соколов**, О. В. Полев, В. С. Мясниченко, К. Г. Савина, Н. Ю. Сдобняков (2023). О структурной стабильности моно- и бинарных металлических наноклеток. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, № 15, сс. 602–613. [⟨https://doi.org/10.26456/pcascnn/2023.15.602⟩](https://doi.org/10.26456/pcascnn/2023.15.602)
148. Д. Н. **Соколов**, В. С. Мясниченко, О. В. Полев, К. Г. Савина, Н. Ю. Сдобняков (2024). О стабильности и релаксации структуры металлических наноклеток. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, № 16, сс. 543–556. [⟨https://doi.org/10.26456/pcascnn/2024.16.543⟩](https://doi.org/10.26456/pcascnn/2024.16.543)
149. А. Р. **Юлдашева**, Н. М. **Нугаева** (2019). Магнитоэлектрическое взаимодействие на интерфейсе в сверхрешетках мультиферроиков: исследование фазовых переходов методами Монте-Карло. *Письма о материалах*, т. 9, № 3, сс. 354–359. [⟨https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-3-354-359⟩](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-3-354-359)