



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

АВТОРЕФЕРАТ

на 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

Дисертационният труд е обсъден и допуснат до защита на разширено заседание на секция „Информационни процеси и системи за вземане на решения“ при ИИКТ–БАН, състояло се на 30.09.2025 г.

Дисертационният труд е структуриран в увод, 6 глави, заключение, приноси, списък на публикациите, списък на забелязаните цитирания, декларация за оригиналност на резултатите и библиография. Дисертационният труд е в общ обем от 124 страници, 34 фигури, 7 таблици и 149 литературни източника.

Защитата на дисертацията ще се състои на от часа в зала на блок 2 на ИИКТ–БАН на открито заседание на научно жури в състав:

Научно жури:

1.
2.
3.
4.
5.

Рецензиите и становищата на членовете на научното жури и авторефератът са публикувани на сайта на ИИКТ–БАН.

Материалите за защитата са на разположение на интересуващите се в стая на ИИКТ–БАН, ул. „Акад. Г. Бончев“, бл. 2.

Автор: **Росен Михов Михов**

Заглавие: **Монте Карло подход за оптимизация на биметални наноструктури**

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. 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.

Дисертационният 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.

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.

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.

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.

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 и гъвкаво паралелно пускане със съчетаване на съставните алгоритми при различни условия. Разработеният софтуер работи с Linux и Windows операционни системи и използва стандартния XYZ формат за входни и изходни данни на атомните конфигурации.

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.

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.

Подходящата потенциална функция играе важна роля при компютърната симулация на металните структури. 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.

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]. Въпреки простата аналитична форма, ТВ моделът описва достатъчно добре еластичните свойства, характеристиките на дефектите и топенето за широк диапазон от метали.

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. Заслужава да се споменат метода на

молекулярната динамика (MD) [Liu и др., 2017], на басейновото прескачане (basin-hopping) [Wales и Doye, 1997], еволюционни алгоритми с бързо отгряване (FAEA) [Cai и Shao, 2002], алгоритми със случайно тунелиране (RTA) [Jiang и др., 2002], генетични алгоритми (GA) [Gregurick и др., 1996], алгоритми със симулирано закаляване (SA) [Ma и Straub, 1994]. Има и перспективни алгоритми, базирани на машинно обучение [Chen и др., 2020].

1.3. Методи за оптимизация на биметални наноструктури

Поради специфичната трудност на проблема при биметалните наноструктури, за тяхната оптимизация често се използват целенасочени алгоритми. Тук отново са широко застъпени методи, базирани на басейново прескачане [Rossi и Ferrando, 2017], генетични алгоритми [Paz-Borbón и др., 2007], както и други видове Монте Карло симулации [Giménez и Schmicker, 2011; Shao и др., 2017], като в някои по-ограничени случаи може се правят и изчисления с теорията на функционалите на плътността (DFT) [Kovács и др., 2017].

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]. 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 наномасщабни системи обаче, от особена важност е да се вземат предвид ефектите на размера, по-специално на интерфейса между компонентите.

Повърхностната дифузия играе решаваща роля при образуването на формата и морфологията на растящите наночастици и нанofilми. Познаването на механизма на този процес помага да се постигат желани свойства на материалите и да се избягват нежелани.

1.5. Наноклетки

Наноклетките са наночастици, които имат кухня по средата. Те са един от сравнително новите обекти на изследване, притежаващи уникални свойства. Поради специфичната им структура, проблемът за термичната стабилност и промяната в свойствата на тяхната локална структура 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, 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.

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 (TB), 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 [Mikhov и др., 2020; Mikhov и др., 2022]. Двата етапа се състоят от симулирано закаляване върху по-голяма решетка, последвано от симулирана дифузия.

2.1. Математически модел на биметалната наноструктура

Биметалната наносплав е моделирана като съвкупност от известен брой атоми на два метални елемента. Атомите се разполагат върху 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 системата има следната форма:

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

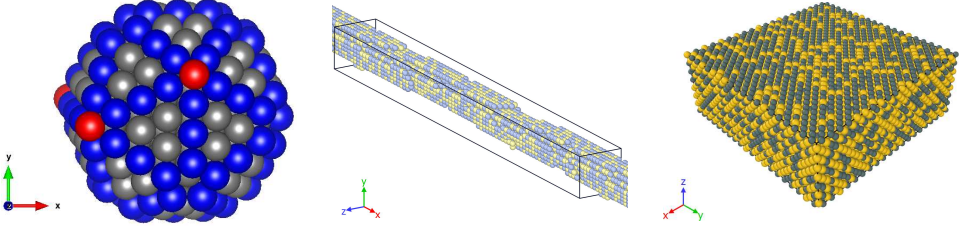
$$E_{ij,ab} = A_{ab} \exp \left(-p_{ab} \left(\frac{r_{ij}}{r_{0,ab}} - 1 \right) \right) \quad (2.2)$$

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

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; нанofilм, където две от осите са с макроразмери.

Когато става въпрос за наножица или нанofilм, 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.



Фиг. 2.1. Модел на наночастица, наножича и нанопилм. Конфигурациите са постигнати с алгоритмите от 2.2.

Разстоянието 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

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., 2019].

Алгоритъмът започва с генериране на решетка с определена геометрична структура, като например стенноцентрирана кубична (fcc), икосаедрична, декаедрична и др. Всяка 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, прескоктът се извършва безусловно. В противен случай, прескоктът 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.

2.2.2. Реализация на алгоритъма, гарантираща неговото бързодействие

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. Бързодействието на алгоритъма се гарантира посредством използването на подходящи структури от данни и серия от предварителни изчисления.

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 . Масивите са сортирани по начин, който позволява за константно време да се търси информация за възли

и атоми, да се избират атоми на случаен принцип, да се добавят, премахват и преместват атоми.

Преди да започне основният цикъл, за всеки възел се изчисляват и запамятват списъци с неговите съседи и околности. Освен това, за всеки възел i , всеки възел j (на разстояние $\leq R_{\text{cut}}$) 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 запамятват. От този момент нататък, алгоритъмът забравя за декартовите координати на възлите и започва да работи само с индексите на възлите, заедно с тук изчислените стойности на компонентите на енергията.

За всеки атом i се изчислява 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. Това позволява по време на основния цикъл да се избегне изброяването на R_{cut} -околностите на R_{cut} -околностите на възли, което в противен случай би било необходимо и би увеличило броя на изброените възли на квадрат.

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.

2.2.3. Дифузионният Монте Карло алгоритъм

Вторият съставен Монте Карло алгоритъм, който ще наричаме „дифузионният“ алгоритъм, е описан в [Myasnychenko и др., 2022] от колектив с участието на автора. 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.

Алгоритъмът започва 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 отново чрез (2.6), но тук тази стойност се изчислява поотделно за всеки атом-кандидат и се използва като относителна вероятност при избора на един от тези кандидати.

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.

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

2.2.4. Релаксация с метод на молекулярната динамика

Съществува практика [Myasnichenko 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, където позициите, скоростите и ускоренията при итерация $t + \Delta t$ се изчисляват както следва:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t) \Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}(t) (\Delta t)^2 \quad (2.8)$$

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

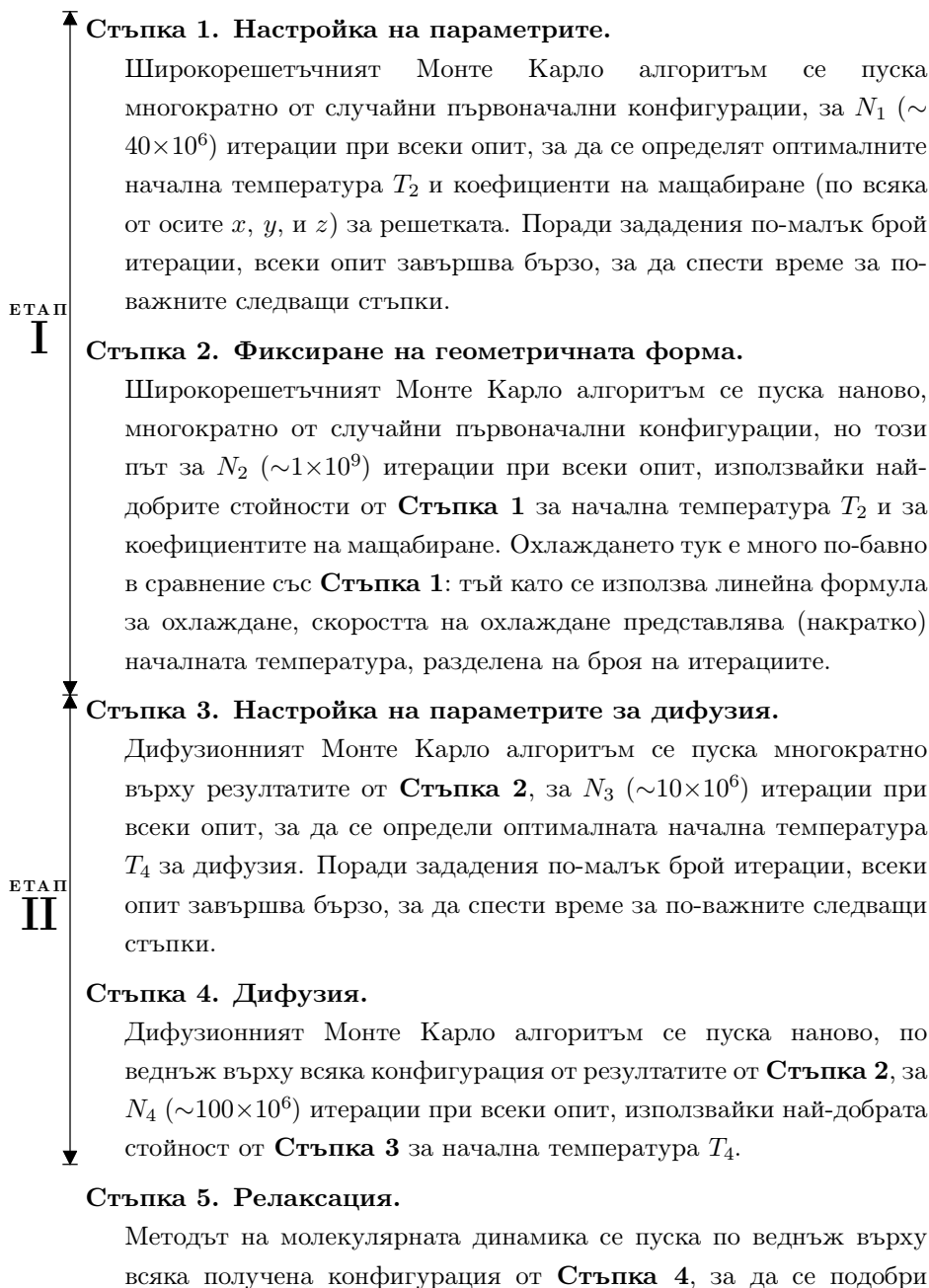
$$\vec{a}(t) = -\frac{\text{grad } U(\vec{r}(t))}{m}, \quad (2.10)$$

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 $t = 0$.

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:



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, нанofilm 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 подреждане 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 подреждане 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. Тъй като скоростта на охлаждане е (приблизително) 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. От резултатите в Глава 3 и Глава 4 се вижда, че определянето на този параметър в **Стъпка 1** и **Стъпка 3** е полезно и важно.

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

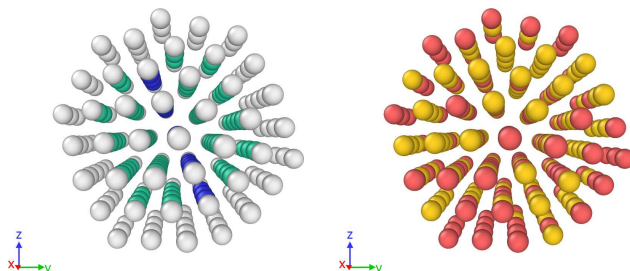
В тази глава е описан математическият модел, съставните алгоритми и тяхната комбинация в двуетапен метод в 5 стъпки за намиране на стабилни конфигурации на биметални наноструктури. Математическият модел представя наноструктурата като съвкупност от атоми върху дадена решетка, взаимодействащи чрез ТВ-потенциал. За работа с нанोजици и нанofilми са дефинирани периодични гранични условия. В комбинирания метод са включени 3 алгоритъма: ширококрешетъчен алгоритъм за симулирано закаляване, дифузионен Монте Карло алгоритъм и алгоритъм за релаксация с метод на молекулярната динамика.

ГЛАВА 3. ЧИСЛОВО ТЕСТВАНЕ НА ДВУЕТАПНИЯ МЕТОД ЗА ОПТИМИЗАЦИЯ НА БИМЕТАЛНИ НАНОСТРУКТУРИ

В тази глава са описани резултатите от числови експерименти с предложения в 2.3 двуетапен метод за оптимизация на биметални наноструктури.

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.



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

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).

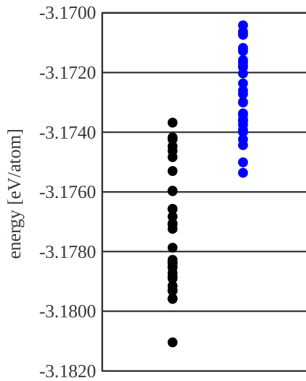
Очаква се, че за други химични състави и други решетки тези резултати ще останат валидни, макар и не със същите конкретни стойности на температурата. Това е наблюдавано при предварителните тестове, осъществявани в процеса на планиране на параметрите на това изследване, затова и бе предпочетено основната 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 са представени на фиг. 3.2. Точките от лявата страна са



(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 широкорешетъчния алгоритъм (**Стъпки 1–2**).

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. 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

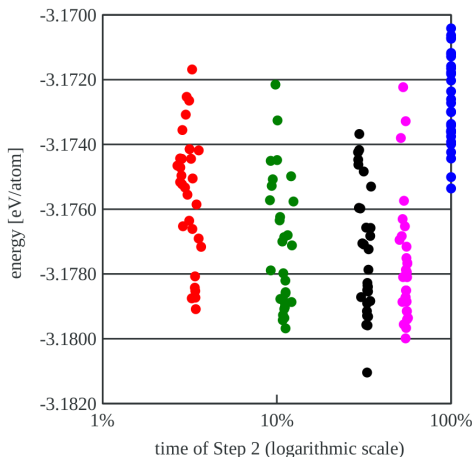
Ако приемем, че **Стъпка 1** и **Стъпка 3** отнемат само малко, но постоянно количество време, то проблемът за разпределението на изчислителните ресурси между двата етапа се свежда до определяне на оптималната пропорция между броя итерации N_2 за **Стъпка 2** и N_4 за **Стъпка 4**.

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**.

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 (какъвто 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.

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



1-ва (червена), 2-ра (зелена), 3-та (черна), 4-та (розова) колонии 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 ширококорешетъчният 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.

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 ширококорешетъчния 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 изместени леко наляво, съответно леко надясно.

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

3.5. Тестване върху алтернативна решетка

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

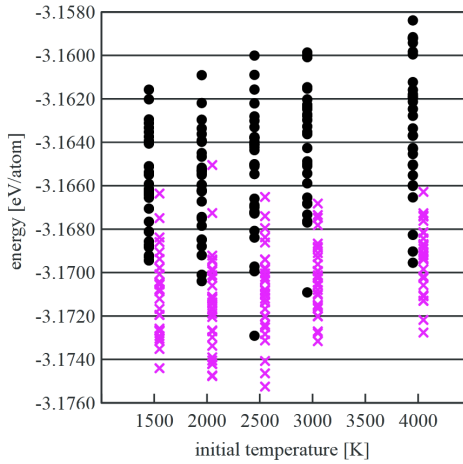
Резултатите са показани на фиг. 3.6. Подобно на предишните експерименти, наблюдава се известно застъпване между по-успешните пускове на едноетапния метод с по-неуспешните пускове на двуетапния метод, но предимството на двуетапния метод за намиране на минимум е ясно изразено.

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. 14 е уместна и води до успешно регулиране на параметрите. Най-подходящата пропорция за разпределяне на изчислителните ресурси между двата етапа е 30% за ширококорешетъчния алгоритъм и 70% за дифузионния алгоритъм.

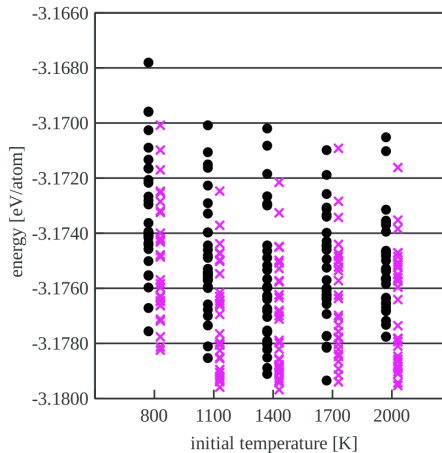
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ НА НАЧАЛНАТА ТЕМПЕРАТУРА ВЪРХУ ШИРОКОРЕШЕТЪЧНИЯ АЛГОРИТЪМ ЗА СИМУЛИРАНО ЗАКАЛЯВАНЕ

В тази глава се обръща особено внимание на началната температура на ширококорешетъчния алгоритъм, описан в 2.2.1. При алгоритмите със



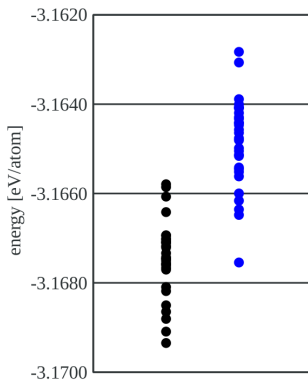
Ширококрешетъчният алгоритъм. За всяка начална температура:	
(черни) точки от лявата страна: бързо охлаждане (40×10^6 итерации) 30 опита	(розови) хиксове от дясната страна: бавно охлаждане (400×10^6 итерации) 30 опита

Фиг. 3.4. Сравнение на оптималната начална температура за ширококрешетъчния алгоритъм при бързо 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.



(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 1: $N_1 = 40 \times 10^6$
Стъпка 2: $N_2 = 1200 \times 10^6$; $T_2 = 2500$ K; $\beta = 4$	Стъпка 2: $N_2 = 4 \times 10^9$; $T_2 = 2500$ K; $\beta = 0$
Стъпка 3: $N_3 = 13 \times 10^6$	$\left(\text{така че общото времетраене да} \right)$ $\left(\text{е същото като от лявата страна} \right)$
Стъпка 4: $N_4 = 130 \times 10^6$; $T_4 = 1400$ K	

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

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 итерации.

Важен фактор е скоростта на охлаждане. 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 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.

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

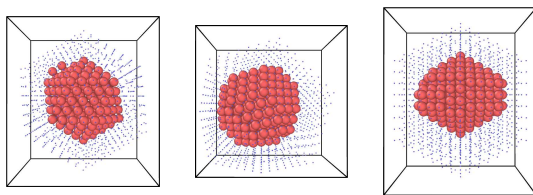
Настоящият дисертационен труд няма за цел да се фокусира върху конкретни метали, а се стреми да постигне резултати, приложими при различни условия. По тази причина, за тестване са избрани сребро и кобалт—химични елементи със силно различни характеристики.

4.2. Условия на тестване

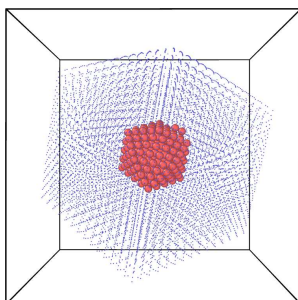
Избрани са 3 вида решетки (икосаедрична, бикубоктаедрична и декаедрична), всяка с по 2 варианта с различен размер („малък“ вариант с 1415 възела и „голям“ вариант с 10179 или 17885 възела). На всяка от тези 6 решетки са поставени поотделно наночастици от сребро и кобалт, варирайки броя на атомите от Ag₁₅₀ до Ag₃₁₀ и от Co₁₅₀ до Co₂₀₀ със стъпка 10. Освен това, тествани са и 10 по-големи Ag 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 от потенциалните енергии на получените крайни конфигурации. Общият брой пускове възлиза на 24 300.

4.3. Резултати

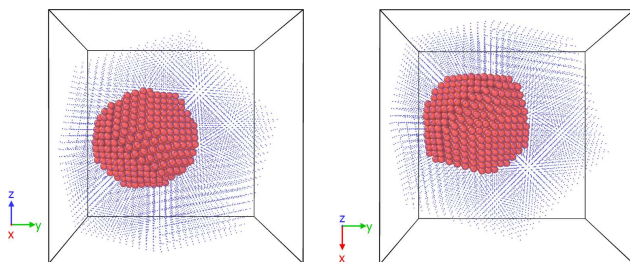
Някои от получените решения са показани на фиг. 4.1, където червените кълба изобразяват Ag атоми, а сините точки са празни възли. Резултатите за потенциалната енергия при различните стойности на начална температура са показани за различните наночастици и решетки на фиг. 4.2–4.3.



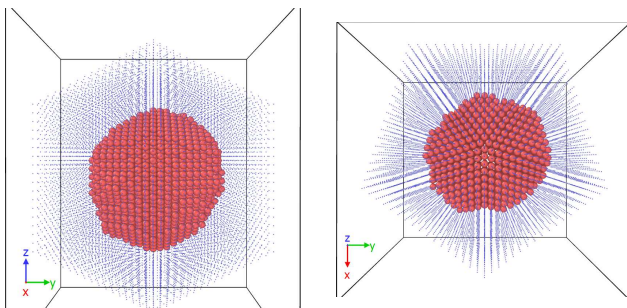
а) Ag_{310} на малките икосаедрична, бикубокаедрична и декаедрична решетки



б) Ag_{310} на икосаедричната решетка с 10179 възела



в) Ag_{1100} на бикубокаедричната решетка с 10179 възела, гледано от два различни ъгъла



г) Ag_{3000} на декаедричната решетка с 17885 възела, гледано от два различни ъгъла

Фиг. 4.1. Някои от получените решения.

За малките Ag наночастици върху малки решетки (фиг. 4.2 а) резултатите за $T_0 = 5000$ К, 4000 К и 3000 К напълно се припокриват с тези за 2000 К. Разликата между 2000 К и 1500 К е съвсем малка, а между 1500 К и 1000 К вече има голяма разлика. Това означава, че оптималната начална температура тук е или 2000 К, или 1500 К.

Значима ли е разликата между 2000 К и 1500 К? Отбелязваме, че всяка точка на фиг. 4.2 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 $T_0 = 2000$ К и 1500 К са доста близки, но $T_0 = 2000$ К последователно намира по-добри минимума от $T_0 = 1500$ К. Това е частично илюстрирано на фиг. 4.4, където са нанесени всички пускове. Следователно тук най-подходящата начална температура е 2000 К.

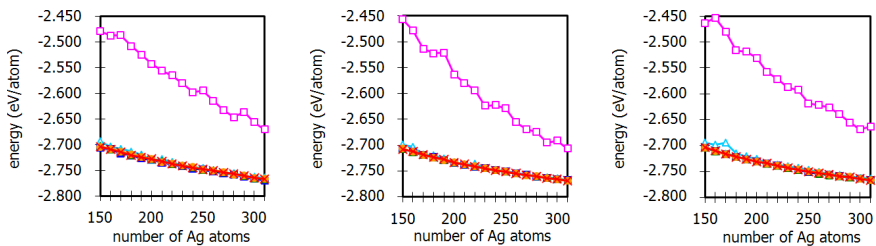
Подобно разсъждение важи и за всички други комбинации на химични елементи, размери и решетки.

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. 4.2 а, в), 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. 4.2б, г). Най-висока температура се изисква за най-голямата тествана решетка, декаедричната решетка с 17885 възела.

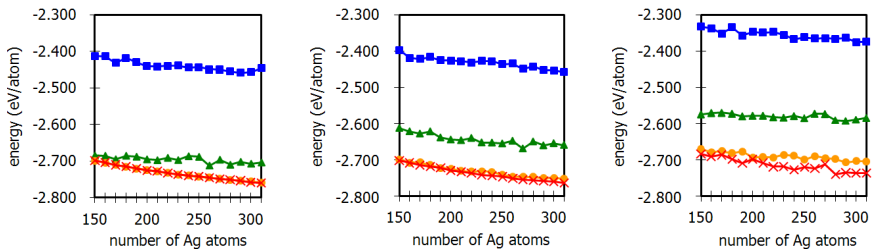
Важно е да се отбележи, че факторът големина на решетката тук е относителен спрямо размера на наночастицата. С увеличението на размера на наночастицата, тя започва да заема значителна част от решетката и тогава висока начална температура повече не е нужна (фиг. 4.3). Става по-лесно да се намери минимум, защото възможните атомни конфигурации са по-малко.

4.4. Изводи

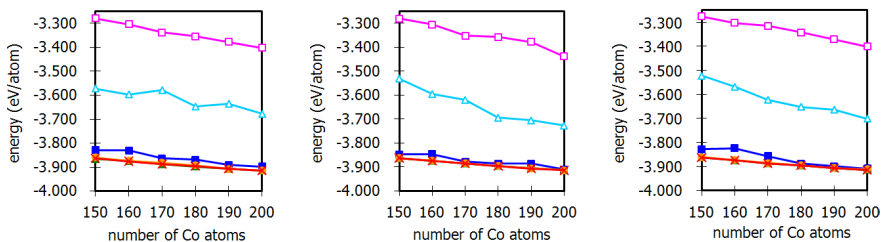
В резултат от експериментите бе установено, че най-важният фактор за определяне на подходящата начална температура е размерът на решетката, като температурата трябва да бъде особено висока когато се поставя малка



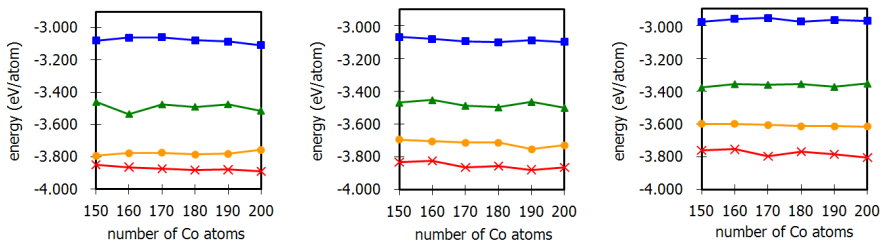
а) Ag на малките икосаедрична, бикубоктаедрична и декаедрична решетки



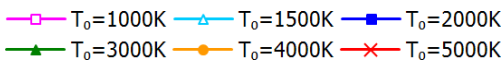
б) Ag на големите икосаедрична, бикубоктаедрична и декаедрична решетки



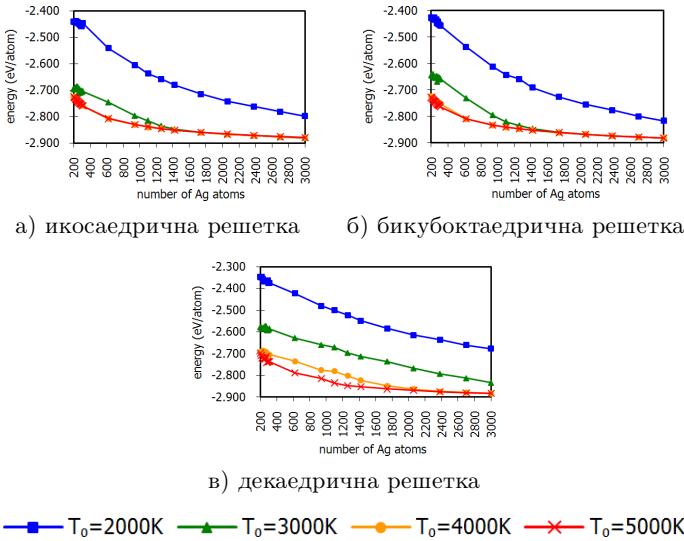
в) Co на малките икосаедрична, бикубоктаедрична и декаедрична решетки



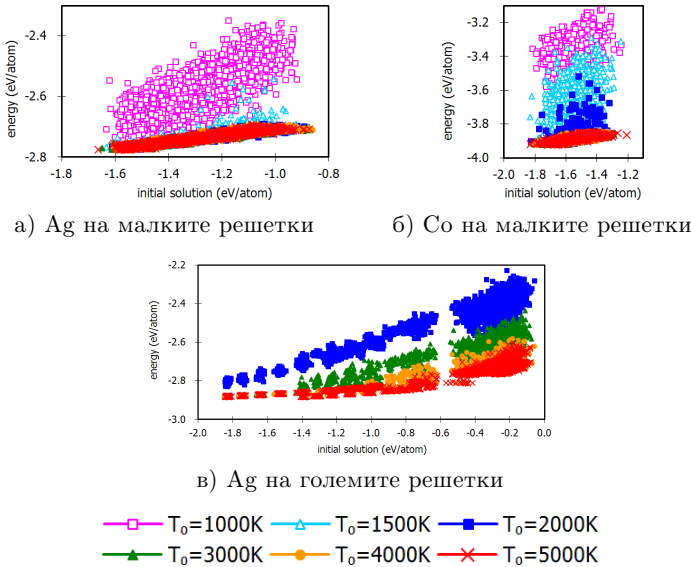
г) Co на големите икосаедрична, бикубоктаедрична и декаедрична решетки



Фиг. 4.2. Влияние на началната температура върху качеството на решението за малките размери сребро и кобалт.



Фиг. 4.3. Влияние на началната температура върху качеството на решението за големите размери сребро.



Фиг. 4.4. Всички точки от данни от експеримента в тази глава. Енергията на крайната конфигурация спрямо енергията на началната конфигурация.

Табл. 4.1. Подходяща начална температура за тестваните частици.

	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

частица върху голяма решетка. Има известно значение и вида на химичния елемент. Видът на решетката не оказва съществено влияние. Оптималната начална температура за изследваните варианти е обобщена на табл. 4.1.

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 [Myasnichenko и др., 2025]. 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.

5.1. Избор на геометрия на решетката и състав на сплавта

В тази глава са изследвани златно-сребърни наноклетки от 3000 атома при съотношения Au:Ag = 1:1, 1:3 и 3:1 върху fcc и икосаедрични решетки.

5.2. Генериране на решетки

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. 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 двуетапния метод от Глава 2, със следните адаптации. 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

За числовите експерименти са използвани двете решетки, генерирани в 5.2 (fcc и икосаедрична, по 4500 възела). Върху тях са тествани наноклетки от 3000 атома в три състава: Au:Ag = 1:1, 1:3, 3:1.

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 ширококорешетъчния 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 .

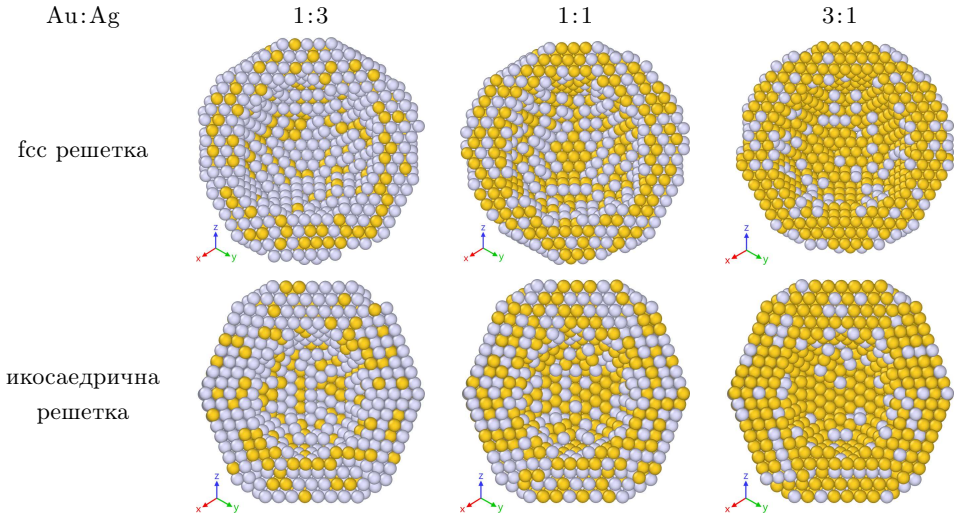
При **Стъпка 4**, за всяка решетка/състав са проведени по 30 опита на дифузионния Монте Карло алгоритъм. Всеки опит започва от резултата на съответно номерирания опит от **Стъпка 2** и се провежда за $N_4 = 80 \times 10^6$ итерации. В края на тази стъпка се извършва окончателно глобално премащабиране 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.

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.

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].



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

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 сгрупване 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). 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 кухня, 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 разгледат 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

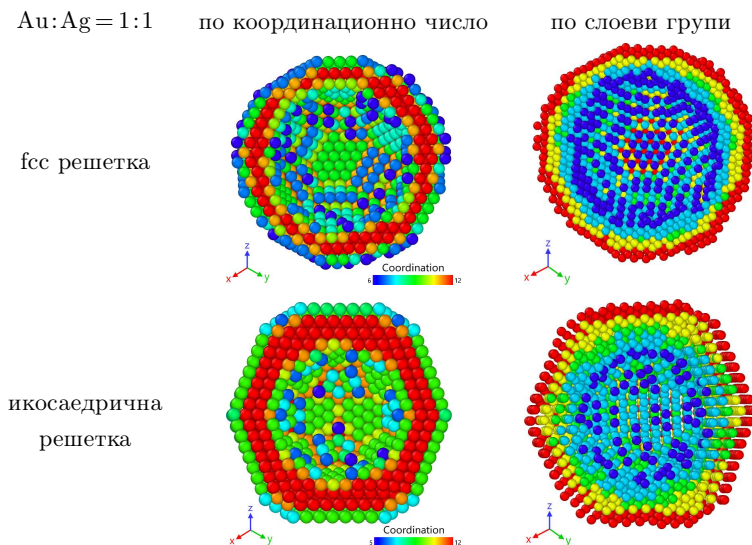
подход. В нашия случай, за всеки атом измерваме разстоянието до центъра на тежестта на наноклетката. Ако то е под определена стойност, класифицираме атома като принадлежащ към вътрешната (под)повърхностна слоева група, в противен случай – към външната.

5.5. Резултати

Получените след оптимизацията атомни конфигурации (фиг. 5.1) са анализирани за радиални профили на състава, индекси на повърхностна сегрегация и показатели за зарастване на порите (среден размер на кухина).

5.5.1. Структурни особености

На фиг. 5.2 са показани координационните числа и класификацията по слоеви групи на атомите в една от оптимизирани конфигурации за всяка решетка.



Фиг. 5.2. Напречни сечения на получените оптимизирани наноклетки в състав Au:Ag = 1:1. В ляво: оцветени по координационно число. В дясно: оцветени по слоеви групи (червено – външна повърхност; жълто – външна подповърхност; зелено – вътрешност; светлосиньо – вътрешна подповърхност; синьо – вътрешна повърхност).

От напречните сечения на оптимизирани клетки (фиг. 5.1–5.2) се вижда, че трите fcc наноклетки имат по-тънки стени и радиусът на кухината е по-голям. Освен това, има повече нискокоординирани атоми (фиг. 5.2, горе ляво) в сравнение с икосаедричните клетки. Наблюдава се значителен брой атоми с координационни числа 6 и 8 на повърхността—както на външната, така и на вътрешната повърхност. Броят атоми в слоевата група на вътрешността (фиг. 5.2, горе дясно) е много малък.

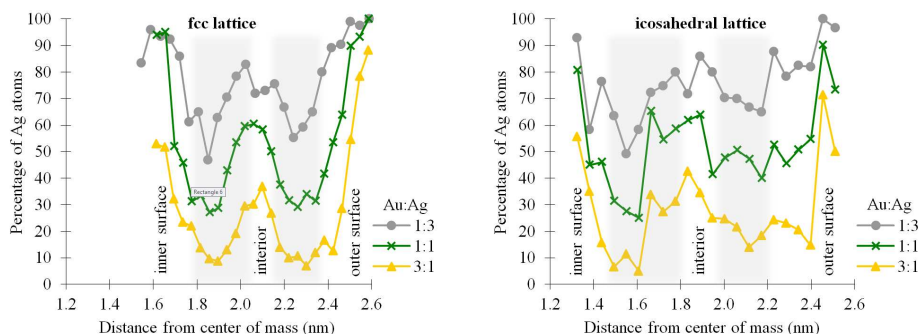
При икосаедричната решетка, атомите заемат повече слоеве, включително по-компресирани слоеве, разположени по-близо до центъра на решетката (фиг. 5.2, долу ляво). На вътрешната повърхност има и единични атоми с координационно число по-малко от 7. И двете повърхности са образувани от (111) фасети и следователно преобладаващото координационно число на повърхността е 9. При икосаедричната решетка слоевата група на вътрешността (фиг. 5.2, долу дясно) съдържа достатъчно голям брой атоми.

5.5.2. Локална концентрация на металите и близък порядък

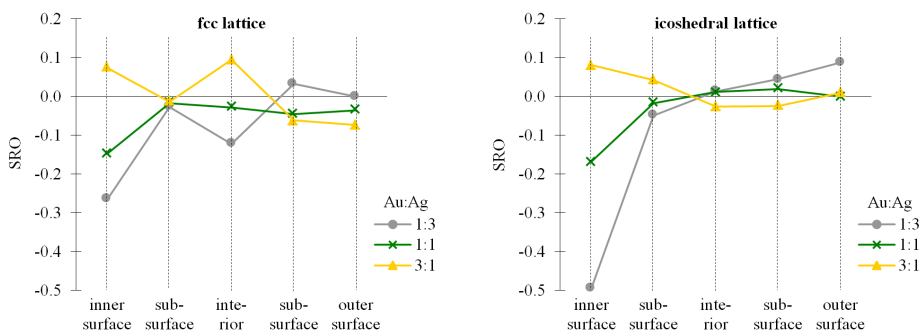
На фиг. 5.3 са изобразени локалните съотношения Au : Ag при различни радиуси в наноклетките. Вижда се, че Au преференциално заема подповърхностни позиции, докато Ag доминира в повърхностните слоеве. Това е в съответствие с по-ниската повърхностна енергия на Ag [Vollath и др., 2018]. Налице е ясно изразена повърхностна сегрегация на Ag и тъй като при наноклетките общата повърхност (външна плюс вътрешна) е голяма, повечето сребърни атоми се оказват на повърхността. При Au-обогатения (3:1) състав почти няма сребърни атоми във вътрешните слоеве.

На фиг. 5.4 са изобразени стойностите на SRO при различните слоеви групи в наноклетките. Влиянието на състава върху SRO е по-ясно изразено при fcc клетките 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.



Фиг. 5.3. 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.



Фиг. 5.4. SRO стойности при различните слоеви групи в наноклетките.

5.5.3. Енергийни ефекти

Сумарната потенциална енергия за системите е обобщена на табл. 5.1, където E_{opt} е енергията на получената оптимизирана 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.

Табл. 5.1. Енергийни резултати (eV/атом).

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

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 еквиаомни 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-базирани 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

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.

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 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.

С този подход са изследвани наноклетки от 3000 атома в три състава ($\text{Au} : \text{Ag} = 1 : 1, 1 : 3, 3 : 1$) 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 ($\text{CN} = 6-8$). Икосаедричните структури образуват по-плътни атомни слоеве (както вътрешни, така и външни), а на повърхността преобладават атоми със $\text{CN} = 9$.
- 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.

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.

6.2.1. Изчислително ядро

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.

6.2.2. Главен план на експеримента

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.

6.2.3. Спомагателни функционалности за анализ на резултатите и тестване

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.

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. 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

Настоящият дисертационен труд предлага двуетапен решетъчен Монте Карло подход за оптимизация на биметални наносплави, комбинирайки два основни алгоритъма: симулирано закаляване на широка решетка и симулирана дифузия. 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 широкорешетъчния алгоритъм и 70% за дифузионния алгоритъм.

По-задълбочено е изследвано влиянието на началната температура върху работата на широкорешетъчния 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.

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.

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, кухина 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>)
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)
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)
4. V. **Myasnichenko**, R. Mikhov, N. Sdobnyakov, 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>)

СПИСЪК НА ЗАБЕЛЯЗАНИ ЦИТИРАНИЯ НА ПУБЛИКАЦИИТЕ

Забелязани са следните цитирания на Mikhov и др. (2020):

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)
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>)

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)

Забелязани са следните цитирания на Mikhov и др. (2022):

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>)
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>)
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)
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)

БИБЛИОГРАФИЯ

1. 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>)
2. 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>)
3. 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>)
4. 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))
5. 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>)

6. 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)
7. 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)
8. 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)
9. 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⟩](https://doi.org/10.1039/B206251H)
10. 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)
11. 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⟩](https://doi.org/10.1002/adts.201800127)
12. 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⟩](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.05.016)
13. 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⟩](https://doi.org/10.1063/1.468163)
14. 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)
15. 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)
16. 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)

17. V. **Myasnicenko**, L. Kirilov, R. Mikhov, S. Fidanova, N. Sdobnyakov (2019). 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⟩](https://doi.org/10.1007/978-3-319-97277-0_23)
18. V. **Myasnicenko**, 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⟩](https://doi.org/10.1007/978-3-030-22723-4_9)
19. V. **Myasnicenko**, 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)
20. V. **Myasnicenko**, 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)
21. 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)
22. 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)
23. 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)
24. 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)
25. 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)
26. 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)