Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственной
университет, 2021

УДК 536.911 : 004.94

Оригинальная статья

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ НАНОСИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ METROPOLIS

Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, К.Г. Савина, А.Ю. Колосов, В.С. Мясниченко

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.624

Аннотация: Описана архитектура и программное обеспечение Metropolis для проведения компьютерного моделирования методом Монте-Карло, а также его модификации. В качестве потенциала используется потенциал сильной связи, однако это не исключает возможности использования других модификаций апробированных многочастичных потенциалов. В сравнении с предыдущими программными реализациями метода Монте-Карло данная модификация увеличила скорость расчетов в 700 раз для выбранного размера наночастицы. Представлены данные по сходимости результатов моделирования методом Монте-Карло на примере температуры плавления. Разработанный программный комплекс постоянно апробируется для расчетов различных моно- и многокомпонентных наночастиц и наносистем. Полученные результаты показывают достаточно хорошее согласие с другими численными методами, в первую очередь с молекулярной динамикой, и реальным экспериментом. Дальнейшее развитие программного комплекса и улучшение показателей эффективности его работы планируется с использованием параллелизации вычислений и использование технологии вычислений на графических процессорах CUDA.

Ключевые слова: компьютерный эксперимент, метод Монте-Карло, гибридные методы, наночастицы, интерфейс Metropolis API.

1. Введение

Метод Монте-Карло (МК) и его модификации активно используются в компьютерных экспериментах, в том числе для изучения изолированных наночастиц [1-5] и наноструктурных материалов [6-9]. В последние годы бурное развитие численных подходов к исследованию свойств наночастиц и наноструктурных материалов связано с отсутствием экспериментальных исследований, вызванным как техническими трудностями, непреодолимыми на данном этапе развития технологий, так и существенными финансовыми затратами. Для понимания закономерностей и механизмов фазовых и структурных превращений, прогнозирования температурного и размерного диапазона для штатного использования функциональных и структурных элементов, методы компьютерного эксперимента, в том числе метод МК [10], на данном этапе являются очень эффективным инструментом.

Метод МК часто используется в совокупности с прямым экспериментом или моделированием методом молекулярной динамики (МД). Например, в [11] авторами проведено МК-моделирование

зарождения и роста наночастиц Si , полученных при импульсном лазерном осаждении. В модели описаны механизм и термодинамические условия зарождения и роста наночастиц Si . В реальном физическом масштабе анализировалось среднее распределение наночастиц Si по размерам в среде аргона, и результаты расчетов согласуются с экспериментальными результатами.

Кроме процесса зарождения, большой технологический интерес представляет так же изучение процессов на поверхности наночастиц. В [12] авторы использовали просвечивающую электронную микроскопию *in situ* для мониторинга в реальном времени испарения золота, меди и биметаллических наночастиц медь-золото при высокой температуре. Предполагалось, что поверхностная энергия изменяется линейно в зависимости от состава в жидком наносплаве $Cu-Au$, то есть следует правилу Вегарда [12]. Чтобы получить представление о термодинамических свойствах сплавов $Cu-Au$ на атомном уровне во всем диапазоне составов, выполнялось МК-моделирование с использованием многочастичных межатомных потенциалов. Эти симуляции на микроскопическом уровне подтверждают закономерное поведение Вегарда для поверхностной энергии, полученное в результате экспериментов.

Рис. 1. Послойный профиль состава $Au-Ag$, полученный в МК-моделировании [13].

Работа [13] посвящена выводу послойного состава наночастиц $Au-Ag$ с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и МК-моделирования. Представлена стратегия оценки профиля состава в верхних нескольких атомных слоях наночастицы бинарного металлического сплава. Метод основан на сочетании моделирования рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) и МК. Наночастицы $Au-Ag$ были синтезированы

путем совместного восстановления в фазе раствора с последующим восстановлением в газовой фазе при 400 °С. Средний состав на поверхности наночастиц измеряли с помощью XPS. Количество поверхностных атомных слоев, состав которых отличается от основного, определяли с помощью МК. Полученная в результате информация в атомном масштабе (см. рис. 1) может служить ориентиром для предсказания активности катализатора, когда решающее значение имеет распределение элементов на поверхности.

Представляют интерес результаты работы [14], где исследование проводилось для наночастиц с поверхностью, модифицированной дефектами. В частности, показано, как наличие поверхностных дефектов одной и той же природы вызывает различные распределения узлов в зависимости от различных факторов: плотности дефектов, геометрии и размера рассматриваемой наночастицы. Эти распределения анализируются для наночастиц икосаэдра с различным размером и плотностью дефектов, а затем используется МК-моделирование для интерпретации термодинамических эффектов модифицированных поверхностей. В данной работе используется сразу несколько схем МК-моделирования. Равновесный процесс адсорбции и десорбции моделируется методом МК в большом каноническом ансамбле с использованием алгоритма Глаубера. Схема Метрополиса [15] используется для выполнения принципа детального баланса. МК-моделирование используется с целью минимизирования глобальной энергии системы. Для условий низкой температуры или сильного притягивающего взаимодействия атомы, выходящие из дефектных поверхностей, проявлялись в виде широких плато на изотерме адсорбированного слоя. Иная ситуация наблюдалась при повышении температуры, поскольку ранее упомянутые структурные части постепенно исчезают из термодинамических измерений, до тех пор, пока плато и пики сжимаемости полностью не сливаются для достаточно высоких температурных условий.

Большое значение имеет и внутренняя структура наночастиц, так как она во многом влияет на поведение и свойства изучаемых наносистем. В [16] проведено объемное исследование о том, какую структуру предпочтительнее приобретают биметаллические наночастицы различного состава. Комбинация методов МД и МК использовалась для прогнозирования образования структуры типа «ядро-оболочка» для 45 комбинаций биметаллических наночастиц, состоящих из 10 различных металлов. Четыре различных структуры (смешанная, низкоупорядоченная «ядро-оболочка», высокоупорядоченная «ядро-оболочка» и структура Янус-частицы) были идентифицированы после анализа поверхностных атомов результатов МД/МК (в качестве примеров на рис. 2 и в Таблице 1

показаны результаты для наночастиц на основе платины и никеля). Исследовано влияние состава и размера на предпочтительную структуру. Когда металла, предпочитающего поверхность, много, поверхность преимущественно занята этим металлом, а когда атомов недостаточно для образования полного поверхностного слоя, поверхность становится неоднородной.

Состав	<i>Ag</i> (серый)	<i>Au</i> (жёлтый)	<i>Cu</i> (оранжевый)	<i>Fe</i> (красный)	<i>Pd</i> (синий)	<i>Co</i> (голубой)
<i>Ni</i>
<i>Pt</i>

Рис. 2. Примеры результатов комбинированного МД/МК моделирования для эквиатомного состава в биметаллических наночастицах на основе платины и никеля (атомы платины показаны фиолетовым цветом, атомы никеля – зеленым) [16].

Таблица 1. Примеры предпочтительных структуры для биметаллических наночастиц на основе платины и никеля, найденные с помощью МД и МК моделирования. Янус-структура (красный), высокоупорядоченная структура «ядро-оболочка» (оранжевый), низкоупорядоченная структура ядро-оболочка (желтый), смешанное распределение компонентов (синий) [16].

Состав	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Pd</i>	<i>Co</i>
<i>Ni</i>	Янус	<i>Au</i> оболочка	<i>Cu</i> оболочка	<i>Fe</i> оболочка	<i>Pd</i> оболочка	Смешанное распределение
<i>Pt</i>	Янус	Янус	<i>Cu</i> оболочка	<i>Fe</i> оболочка	<i>Pd</i> оболочка	<i>Co</i> оболочка

Для различных составов и размеров частиц, изученных в данной работе, было обнаружено, что сегрегация поверхности и степень тенденции к образованию структуры «ядро-оболочка» зависят от избытка или недостатка металла, предпочитающего поверхность. Метод МК был использован в качестве дополнения к МД-моделированию для нахождения равновесных структур наночастиц.

Как говорилось ранее, биметаллические наноструктуры представляют интерес для ученых и часто становятся объектами моделирования. Сегрегация поверхности в биметаллических наночастицах критически важна для их каталитической активности, поскольку активность в значительной степени определяется составом поверхности. Однако мало что известно о механизмах атомного масштаба и кинетике

поверхностной сегрегации. Одна из причин заключается в том, что экспериментальное разрешение атомных перегруппировок затруднено. Также сложно смоделировать поверхностную сегрегацию в атомном масштабе, потому что атомные перестройки могут происходить на временных масштабах секунд или минут - намного дольше, чем можно смоделировать с помощью МД метода. По этой причине в работе [17] используется метод адаптивного кинетического Монте-Карло (АКМК) для моделирования динамики сегрегации в наночастицах $Pd-Au$ в экспериментально значимых временных масштабах и выявления происхождения кинетической стабильности наночастиц ядро@оболочка и случайных наночастиц сплава на атомном уровне. Моделирование показывает, что как $Au@Pd$, так и случайные наночастицы сплава $Pd-Au$ являются метастабильными и кинетически захватываются ниже 400 К в течение нескольких часов. Эти результаты дают представление об энергетическом ландшафте двух структур наночастиц и механизмах диффузии, которые приводят к сегрегации. В наночастицах «ядро-оболочка» поверхностная сегрегация происходит главным образом на грани (100) как по вакансионно-опосредованному, так и по согласованному механизму. Система становится кинетически захваченной, когда все угловые позиции в ядре наночастицы заняты атомами Pd . Для дальнейшей сегрегации требуются более высокие энергетические барьеры, так что метастабильная наночастица имеет частично легированную оболочку.

МК метод имеет несколько модификаций, используемых в зависимости от поставленной научной задачи. Гибридный МК метод представлен, например, в работе [18], посвященной эффекту регуляции заряда при самосборке наночастиц. Наночастицы в растворе приобретают заряд в результате диссоциации или ассоциации поверхностных групп. Таким образом, правильное описание их электростатических взаимодействий требует использования граничных условий, регулирующих заряд, а не обычно используемого приближения постоянного заряда. В работе реализуется гибридная МК/МД-схема, которая динамически регулирует заряды отдельных поверхностных групп объектов, изменяя их траектории. Показано, что эффекты регуляции заряда качественно изменяют самоорганизующиеся структуры за счет глобального перераспределения заряда, стабилизируя асимметричные конструкции. В работе российских ученых [19] предложен ряд модификаций алгоритма Метрополиса, повышающих его эффективность. Предлагаемая реализация алгоритма Метрополиса для моделирования свободных и нанесенных наночастиц расширяет границы применимости алгоритма, позволяя за несколько часов процессорного времени решить

задачу о поиске равновесной формы частиц из нескольких тысяч атомов. В другой работе [20] представлена разработка гибридного МК метода для моделирования одновременной коагуляции и фазовой сегрегации несмешивающегося двухкомпонентного бинарного аэрозоля. Модель предназначена для качественного моделирования синтеза смешанных оксидов металлов, для которых в расплавленных нанокляпьях наблюдались сегрегированные по фазе домены. Предложенный метод позволяет преодолеть определенные ограничения, возникающие из-за сложности включения в структуру дополнительных физических эффектов. Новый подход сочетает в себе методы МК постоянного объема и постоянного числа. Гибридный МК метод имеет достаточно широкие перспективы использования для моделирования различных наносистем, так как учитывает гораздо больше физических факторов в отличие от классических вариантов алгоритма.

В настоящее время известно большое число алгоритмов реализации методов МК. При моделировании методами МК самым подходящим является алгоритм, специально подобранный для данного случая. Данный метод позволяет моделировать различные наноструктуры. Наночастицы, несомненно, являются одной из важнейших частей наноструктур из-за их оптических, электрических и механических характеристик, возрастает интерес к биметаллическим наночастицам, имеющим отличительные характеристики в магнетизме, катализе и оптике. Моделирование методом МК дает достаточно адекватные результаты, которые согласуются с экспериментальными данными и данными моделирования альтернативными методами.

2. Постановка задачи и описание модели

В настоящее время большая доля программного обеспечения для проведения атомистического моделирования наносистем представлена методом МД, в то время как МК метод представлен менее широко [10]. В качестве примеров можно привести проекты Abalone, CP2K, MacroModel и другие. Но у них есть недостатки, с точки зрения их использования в наших исследованиях. Это либо узкая специализация – программы предназначены для исследования биополимеров, либо довольно сложное использование, с недостаточной документацией. Поэтому нами было принято решение разработать своё программное обеспечение для моделирования металлических наносистем Metropolis [21], предшественником которого была программа metalsystem, результаты использования которой, например, представлены в работах [22, 23]. После того как стало понятно, что требования к исследованиям возрастают, и необходимо добавление нового функционала, было решено заменить

metalsystem на новое программное обеспечение.

Во-первых, был осовременен способ взаимодействия с программой, с целью более гибкого использования её функций. Для этого пользователю представлена возможность использовать скриптовый язык программирования Lua с целью «заскриптовать» свою программу исследований. Сама программа представляет собой интерпретатор языка Lua, в который вшит код для взаимодействия с API Metropolis.

Во-вторых, был переписан вычислительный движок (ядро) в объектно-ориентированном стиле. Благодаря этому повысилась модульность и возможность добавлять новые возможности в движок. Например, можно добавлять новые виды потенциалов и другие методы сэмплирования – помимо стандартного метода Метрополиса, можно использовать МД метод, а также гибридный МК метода.

Здесь следует отметить, что многие движки моделирования, в частности молекулярной динамики, представляют свои встроенные скриптовые языки. Их главным недостатком является ограниченность, т.е. они не предоставляют возможности взаимодействия, например, с файловой системой или с сетью. Этих недостатков лишены скриптовые языки общего назначения, такие как Lua или Python, при этом на их основе удобно создавать предметно-ориентированную среду программирования.

Для удобства программа предоставляет возможность автоматической генерации шаблонов скриптов, чтобы не переписывать каждый раз стандартные приготовления для их запуска. Кроме того, был разработан редактор скриптов, в котором реализована поддержка автозаполнения встроенных функций движка, а так же их подсветка (см. рис. 4).

Далее подробно рассмотрим основные классы и интерфейсы движка Metropolis (см. рис. 5). Для программирования движка использовался язык программирования C++ 17 стандарта. Клиентскую часть, как было сказано ранее, представляет собой язык Lua, взаимодействие с которым осуществляется через класс LuaEngine. Он осуществляет загрузку и запуск скриптов. Следующим по важности классом является класс Atom, который содержит всю необходимую информацию о положении, химическом обозначении, скорости, энергии и других характеристиках атома. Сама моделируемая система из атомов загружается в класс Configuration, который так же содержит в себе ряд информации о загруженной системе. Благодаря наличию интерфейса IFormat, загрузка атомов в Configuration может осуществляться из различных форматов файлов, принятых в индустрии молекулярного моделирования, для этого достаточно реализовать соответствующий интерфейс. По умолчанию в движок встроен самый простой и популярный в этой области моделирования формат xyz файлов.

Рис. 4. Редактор кода для скриптов Metropolis.

Рис. 5. Общая схема классов и интерфейсов Metropolis API.

Следующей частью движка представлена интерфейс IGeometry, который отвечает за то, как будет моделироваться ящик, в котором

происходит моделирование. В настоящее время реализованы следующие возможности: SimpleGeometry – атомы в процессе моделирования могут двигаться как угодно, ничем не ограничены, BoxGeometry – атомы ограничены стенками ящика и не могут выходить за его пределы, PBCGeometry – ящик с периодически-граничными условиями. За генерацию случайных чисел в движке отвечает интерфейс IRandomizer, который в настоящий момент реализован в двух классах SimpleRandomizer – равномерное распределение случайных чисел на заданном отрезке и MaxwellRandomizer – Максвелловское распределение случайных чисел. MaxwellRandomizer необходим для реализации симуляции конфигураций атомов с помощью так называемого метода Smart Monte Carlo [24]. В нашей программе он реализуется с помощью генерации компонент скоростей в трёх направлениях (x, y, z) с помощью распределения Максвелла. Далее эти скорости умножаются на некоторое характерное время, которое соответствует исследуемым процессам, в результате получаются соответствующие смещения в направлениях (x, y, z).

Следующим важным интерфейсом является IPotential, который отвечает за вычисление потенциальной энергии взаимодействия между атомами. В настоящее время он представлен классом Gupta, который является реализацией потенциала Гупта [25] и хорошо зарекомендовал себя для исследования металлических систем. Как правило, используются параметры потенциала Гупта из работы [26]. Здесь следует отметить, что согласно тестам, ~90% времени в процессе симуляции занимает вычисление потенциальной энергии атомов. Благодаря использованию определённых методик, удалось снизить этот показатель до ~50%, что резко увеличило скорость расчётов в текущей версии движка (см. рис. 6). Анализ показывает, что благодаря этому, скорость расчёта возросла в несколько сот раз. В качестве примера представлены данные по сходимости результатов моделирования МК методом для одного из важнейших технологических параметров – температуры плавления для наночастицы кобальта размером $N = 500$ (см. рис. 7). Далее эти показатели планируется улучшать с использованием параллелизации вычислений и технологии вычислений на графических процессорах CUDA.

Интерфейс ISampler отвечает за метод сэмплирования конфигураций атомов. На текущий момент он представлен классом MHSampler – сэмплер Метрополиса-Гастингса, т.е. это типичный способ генерации случайных смещений конфигурации атомов, однако при использовании генератора MaxwellRandomizer автоматически реализует метод Smart Monte Carlo. Другим представителем этого интерфейса является класс MDSampler – конфигурации системы генерируются с помощью МД метода.

Рис. 6. Зависимость времени расчетов различных версий программы МК-моделирования для наносистем, содержащих 500 атомов. Для каждой версии программы использовалось 10^6 МК шагов.

Рис. 7. Зависимость температуры плавления наночастицы Co_{500} от количества МК шагов.

Также частью этого сэмплера является интерфейс Integrator, который отвечает за методы интегрирования системы дифференциальных уравнений и представлен классами Verlet, VerletVelocity (для реализации

схемы [27]) и NoseHoover (для реализации схемы [28]). Последним представителем интерфейса ISampler является класс ExchSampler, который позволяет обменивать между собой атомы различного сорта и дальше принимает решение об изменении конфигурации на основе метода Метрополиса-Гастингса.

Благодаря наличию такой модульности и обобщённости движка, появилась возможность быстро вносить изменения в код программы под свои потребности, не затрагивая основные, уже проверенные участки кода.

3. Заключение

Разработка собственных программных продуктов для российских исследователей является актуальной задачей в связи с тем, что лицензионное программное обеспечение, как правило, является очень дорогим, разработчики этого ПО не раскрывают исходного кода, таким образом быть уверенным в отсутствии ошибок не представляется возможным. В данной работе описаны возможности модернизированной программы по расчету структурных и термодинамических характеристик наносистем Metropolis. Данный программный комплекс был неоднократно апробирован для расчетов различных наночастиц и наносистем [23, 28-30], и показывает достаточно хорошее согласие с другими методами и реальным экспериментом. Благодаря оптимизации и переосмыслению подходов к реализации некоторых пунктов алгоритма удалось добиться увеличения в скорости расчетов в 700 раз для выбранного размера наночастицы. Очевидно, что комплексная оценка увеличения скорости расчетов возможна в рамках теории сложности (по нашим оценкам возможен следующий алгоритм сложности $O(n \cdot \log(n))$). Данный аспект является самостоятельной задачей, обсуждение которой выходит за рамки данной работы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-37-70007.

Библиографический список:

1. **Myasnikchenko, V.** Simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization / V. Myasnikchenko, L. Kirilov, R. Mikhov, S. Fidanova, N. Sdobnyakov // In: Advanced Computing in Industrial Mathematics. BGSIAM 2017. Studies in Computational Intelligence; ed. by K. Georgiev, M. Todorov, I. Georgiev. – 2019. – V. 793. – P. 277-289. DOI: 10.1007/978-3-319-97277-0_23.
2. **Myasnikchenko, V.** Monte Carlo approach for modeling and optimization of one-dimensional bimetallic nanostructures / V. Myasnikchenko, N. Sdobnyakov, L. Kirilov, R. Mikhov, S. Fidanova // Lecture Notes in Computer Science. Conference paper: International Conference on Numerical Methods and Applications, 20-24 August 2018. Borovets, Bulgaria. – 2019. – V. 11189. – P. 133-141. DOI: 10.1007/978-3-030-10692-8_15.
3. **Myasnikchenko, V.** Structural instability of gold and bimetallic nanowires using Monte Carlo simulation / V. Myasnikchenko, N. Sdobnyakov, L. Kirilov, R. Mikhov, S. Fidanova // In: Recent Advances in Computational Optimization. Studies in Computational Intelligence; ed. by S. Fidanova. – Cham: Springer, 2020. – V. 838. – P. 133-145. DOI: 10.1007/978-3-030-22723-4_9.

4. **Myasnichenko, V.** Representation of initial temperature as a function in simulated annealing approach for metal nanoparticle structures modeling / V. Myasnichenko, S. Fidanova, R. Mikhov, L. Kirilov, N. Sdobnyakov // *Advances in High Performance Computing. HPC 2019*. In: *Studies in Computational Intelligence*; ed. by I. Dimov, S. Fidanova. – Cham: Springer, 2021. – V. 902. – P. 61-72. DOI: 10.1007/978-3-030-55347-0_6.
5. **Mikhov, R.** Influence of the temperature on simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization / R. Mikhov, V. Myasnichenko, S. Fidanova, L. Kirilov, N. Sdobnyakov // *Advanced Computing in Industrial Mathematics. BGSIAM 2018*. In: *Studies in Computational Intelligence*; ed. by In: I. Georgiev, H. Kostadinov, E. Lilkova. – Cham: Springer, 2021. – V. 961. – P. 278-290. DOI: 10.1007/978-3-030-71616-5_25.
6. **Hadjisavvas, G.C.** Advances in Monte Carlo simulations of nanostructured materials / G.C. Hadjisavvas, P.C. Kelires // In: *Computer Simulation Studies in Condensed-Matter Physics XVIII: proceedings of the Eighteenth Workshop, Athens, GA, USA, March 7-11, 2005*; ed. by D.P. Landau, S.P. Lewis, H.-B. Schüttler. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. – V. 105. – P. 58-70. DOI: 10.1007/978-3-540-32640-3_8.
7. **Viswanathan, V.** Monte Carlo-based approach for simulating nanostructured catalytic and electrocatalytic systems / V. Viswanathan, F. Wang, H. Pitsch // *Computing in Science & Engineering*. – 2012. – V. 14. – I. 2. – P. 60-69. DOI: 10.1109/MCSE.2011.40.
8. **Zhu, R.** Atomistic simulation of nanostructured materials / R. Zhu. Doctoral dissertation. – Akron: University of Akron, 2006. – 130 p.
9. **White, R.** Kinetic Monte Carlo simulation of vapor-liquid-solid nanostructure growth // R. White, M.E. Welland // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – V. 102. – I. 10. – P. 104301-1-104301-7. DOI: 10.1063/1.2805641.
10. **Сдобняков, Н.Ю.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – 176 с.
11. **Wang, Y.** A nucleation and growth model of silicon nanoparticles produced by pulsed laser deposition via Monte Carlo simulation / Y. Wang, A. Qin, L. Chu et al. // *Modern Physics Letters B*. – 2017. – V. 31. – I. 4. – P. 1750021-1-1750021-7. DOI: 10.1142/S021798491750021X.
12. **Chmielewski, A.** Direct measurement of the surface energy of bimetallic nanoparticles: Evidence of Vegard's rule-like dependence / A. Chmielewski, J. Nelayah, H. Amara et al. // *Physical Review Letters*. – 2017. – V. 120. – I. 2. – P. 025901-1-025901-6. DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.025901.
13. **Arif, I.** Inferring layer-by-layer composition in *Au–Ag* nanoparticles using a combination of X-ray photoelectron spectroscopy and Monte Carlo simulations / I. Arif, G. Agrahari, A.K. Gautam, A. Chatterjee // *Surface Science*. – 2019. – V. 691. – I. 18. – Art. № 121503. – 10 p. DOI: 10.1016/j.susc.2019.121503.
14. **Gavilán Arriazu, E.M.** Structural surface and thermodynamics analysis of nanoparticles with defects / E.M. Gavilán Arriazu, R.E. Giménez, O.A. Pinto // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – V. 22. – I. 40. – P. 23141-23147. DOI: 10.1039/D0CP03348K.
15. **Metropolis, N.** The Monte Carlo method / N. Metropolis, S. Ulam // *Journal of the American Statistical Association*. – 1949. – V. 44. – I. 247. – P. 335-341. DOI: 10.1080/01621459.1949.10483310.
16. **Eom, N.** General trends in core-shell preferences for bimetallic nanoparticles / N. Eom, M.E. Messing, J. Johansson, K. Deppert // *ACS Nano*. – 2021. – V. 15. – I. 5. – P. 8883-8895. DOI: 10.1021/acsnano.1c01500.
17. **Li, L.** Adaptive kinetic monte carlo simulations of surface segregation in *PdAu* nanoparticles / L. Li, X. Li, Z. Duan et al. // *Nanoscale*. – 2019. – V. 11. – I. 21. – P. 10524-10535. DOI: 10.1039/C9NR01858A.
18. **Curk, T.** Charge regulation effects in nanoparticle self-assembly / T. Curk, E. Luijten // *Physical Review Letters*. – 2021. – V. 126. – I. 13. – P. 138003-1-138003-6. DOI: 10.1103/PhysRevLett.126.138003.
19. **Мышляев, А.В.** Модификация алгоритма Метрополиса для моделирования металлических наночастиц / А.В. Мышляев, П.В. Стишенко // *Омский научный вестник*. – 2012. – № 1 (107). С. 21-25.
20. **Efendiev, Y.** Hybrid Monte Carlo method for simulation of two-component aerosol coagulation and phase segregation / Y. Efendiev, M.R. Zachariah // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – V. 249. – I. 1. – P. 30-43. DOI: 10.1006/jcis.2001.8114.
21. **Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация. Metropolis** / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.М. Ершов, С.С. Богданов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2019660847; заявл. 30.08.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.09.2019. – 1 с.
22. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов // *Физика металлов и металловедение*. – 2011. – Т. 111. – № 1. – С. 15-22.
23. **Самсонов, В.М.** Комплексный подход к компьютерному моделированию плавления и

- кристаллизации нанокластеров золота / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Г. Бембель и др. // Вестник национального исследовательского ядерного университета «МИФИ». – 2013. – Т. 2. – № 4. – С. 448-451. DOI: 10.1134/S2304487X13040160.
23. **Kumar, P.V.** Smart Monte Carlo for accurate simulation of rare-event dynamics: diffusion of adsorbed species on solid surfaces / P.V. Kumar, J.S. Raut, S.J. Warakowski, K.A. Fichthorn // *The Journal of Chemical Physics*. – 1996. – V. 105. – I. 2. – P. 686-695. DOI: 10.1063/1.471895.
24. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // *Physical Review B*. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.6265.
25. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
26. **Verlet, L.** Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // *Physical Review*. – 1967. – V. 159. – I. 1. – P. 98-103. DOI: 10.1103/PhysRev.159.98.
27. **Nosé, S.** A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nosé // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – V. 81. – I. 1. – P. 511-519. DOI: 10.1063/1.447334.
28. **Сдобняков, Н.Ю.** К проблеме стабильности/нестабильности биметаллических структур *Co* (ядро)/ *Au* (оболочка) и *Au* (ядро)/ *Co* (оболочка): атомистическое моделирование / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Ю. Колосов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2019. – Вып. 11. – С. 520-534. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.520.
29. **Самсонов, В.М.** Сравнительный анализ размерной зависимости температур плавления и кристаллизации наночастиц серебра: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2018. – № 12. – С. 65-69. DOI: 10.1134/S0207352818120168.
30. **Самсонов, В.М.** О факторах стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро–оболочка / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов и др. // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2021. – Т. 85. – № 9. – С. 1239-1244. DOI: 10.31857/S0367676521090246.

References:

1. Myasnichenko V., Kirilov L., Mikhov R., Fidanova S., Sdobnyakov N. Simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization, *Advanced Computing in Industrial Mathematics*. BGSIAM 2017. Studies in Computational Intelligence, ed. by K. Georgiev, M. Todorov, I. Georgiev, 2019, vol. 793, pp. 277-289. DOI: 10.1007/978-3-319-97277-0_23.
2. Myasnichenko V., Sdobnyakov N., Kirilov L., Mikhov R., Fidanova S. Monte Carlo approach for modeling and optimization of one-dimensional bimetallic nanostructures, *Lecture Notes in Computer Science. Conference paper: International Conference on Numerical Methods and Applications*, 20-24 August 2018, Borovets, Bulgaria, 2019, vol. 11189, pp. 133-141. DOI: 10.1007/978-3-030-10692-8_15.
3. Myasnichenko V., Sdobnyakov N., Kirilov L., Mikhov R., Fidanova S. Structural instability of gold and bimetallic nanowires using Monte Carlo simulation, *Recent Advances in Computational Optimization. Studies in Computational Intelligence*, ed. by S. Fidanova. Cham, Springer, 2020, vol. 838, pp. 133-145. DOI: 10.1007/978-3-030-22723-4_9.
4. Myasnichenko V., Fidanova S., Mikhov R., Kirilov L., Sdobnyakov N. Representation of initial temperature as a function in simulated annealing approach for metal nanoparticle structures modeling, *Advances in High Performance Computing. HPC 2019. Studies in Computational Intelligence*, ed. by I. Dimov, S. Fidanova. Cham, Springer, 2021, vol. 902, pp. 61-72. DOI: 10.1007/978-3-030-55347-0_6.
5. Mikhov R., Myasnichenko V., Fidanova S., Kirilov L., Sdobnyakov N. Influence of the temperature on simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization, *Advanced Computing in Industrial Mathematics. BGSIAM 2018, Studies in Computational Intelligence*, ed. by In: I. Georgiev, H. Kostadinov, E. Lilkova. Cham, Springer, 2021, vol. 961, pp. 278-290. DOI: 10.1007/978-3-030-71616-5_25.
6. Hadjisavvas G.C., Kelires P.C. Advances in Monte Carlo simulations of nanostructured materials, *Computer Simulation Studies in Condensed-Matter Physics XVIII: proceedings of the Eighteenth Workshop*, Athens, GA, USA, March 7-11, 2005, ed. by D.P. Landau, S.P. Lewis, H.-B. Schüttler. Berlin, Heidelberg, Springer, 2007, vol. 105, pp. 58-70. DOI: 10.1007/978-3-540-32640-3_8.
7. Viswanathan V., Wang F., Pitsch H. Monte Carlo-based approach for simulating nanostructured catalytic and electrocatalytic systems, *Computing in Science & Engineering*, 2012, vol. 14, issue 2, pp. 60-69. DOI: 10.1109/MCSE.2011.40.
8. Zhu R. Atomistic simulation of nanostructured materials. Doctoral dissertation. Akron, University of Akron, 2006, 130 p.
9. White R., Welland M.E. Kinetic Monte Carlo simulation of vapor-liquid-solid nanostructure growth,

- Journal of Applied Physics, 2007, vol. 102, issue 10, pp. 104301-1-104301-7. DOI: 10.1063/1.2805641.
10. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N. *Izuchenie termodinamicheskikh i strukturnykh kharakteristik nanochastits metallov v protsessakh plavleniya i kristallizatsii: teoriya i komp'yuternoe modelirovanie: monografiya* [Study of the thermodynamic and structural characteristics of metal nanoparticles in the processes of melting and crystallization: theory and computer modeling: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2018, 176 p. (In Russian).
11. Wang Y., Qin A., Chu L. et al. A nucleation and growth model of silicon nanoparticles produced by pulsed laser deposition via Monte Carlo simulation, *Modern Physics Letters B*, 2017, vol. 31, issue 4, pp. 1750021-1-1750021-7. DOI: 10.1142/S021798491750021X.
12. Chmielewski A., Nelayah J., Amara H. et al. Direct measurement of the surface energy of bimetallic nanoparticles: Evidence of Vegard's rule-like dependence, *Physical Review Letters*, 2017, vol. 120, issue 2, pp. 025901-1-025901-6. DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.025901.
13. Arif I., Agrahari G., Gautam A.K., Chatterjee A. Inferring layer-by-layer composition in *Au–Ag* nanoparticles using a combination of X-ray photoelectron spectroscopy and Monte Carlo simulations, *Surface Science*, 2019, vol. 691, issue 18, art. no. 121503, 10 p. DOI: 10.1016/j.susc.2019.121503.
14. Gavilán Arriazu E.M., Giménez E.M., Pinto O.A. Structural surface and thermodynamics analysis of nanoparticles with defects, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, vol. 22, issue 40, pp. 23141-23147. DOI: 10.1039/D0CP03348K.
15. Metropolis N., Ulam S. The Monte Carlo method, *Journal of the American Statistical Association*, 1949, vol. 44, issue 247, pp. 335-341. DOI: 10.1080/01621459.1949.10483310.
16. Eom N., Messing M.E., Johansson J., Deppert K. General trends in core-shell preferences for bimetallic nanoparticles, *ACS Nano*, 2021, vol. 15, issue 5, pp. 8883-8895. DOI: 10.1021/acsnano.1c01500.
17. Li L., Li X., Duan Z. et al. Adaptive kinetic monte carlo simulations of surface segregation in *PdAu* nanoparticles, *Nanoscale*, 2019, vol. 11, issue 21, pp. 10524-10535. DOI: 10.1039/C9NR01858A.
18. Curk T., Luijten E. Charge regulation effects in nanoparticle self-assembly, *Physical Review Letters*, 2021, vol. 126, issue 13, pp. 138003-1-138003-6. DOI: 10.1103/PhysRevLett.126.138003.
19. Myshlyavcev A.V., Stishenko P.V. Modifikaciya algoritma Metropolisa dlya modelirovaniya metallicheskih nanochastits [Modification of the Metropolis algorithm for simulation metal nanoparticles], *Omskij nauchnyj vestnik [Omsk Scientific Bulletin]*, 2012, no. 1 (107), pp. 21-25. (In Russian).
20. Efendiev Y., Zachariah M.R. Hybrid Monte Carlo method for simulation of two-component aerosol coagulation and phase segregation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, vol. 249, issue 1, pp. 30-43. DOI: 10.1006/jcis.2001.8114.
21. Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Ershov P.M., Bogdanov S.S. *Metropolis*. Certificate RF, no. 2019661915, 2019. (In Russian).
22. Sdobnyakov N.Yu., Komarov P.V., Sokolov D.N., Samsonov V.M. Study of the thermodynamic characteristics of gold nanoclusters using a Gupta multiparticle potential, *The Physics of Metals and Metallography*, 2011, vol. 111, issue 1, pp. 13-20. DOI: 10.1134/S0031918X1101012.
23. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bembel A.G. et al. Kompleksnyj podkhod k komp'yuternomu modelirovaniyu plavleniya i kristallizatsii nanoklasterov zolota [Complex approach to the computer simulation of the melting and crystallization of gold nanoclusters], *Vestnik natsional'nogo issledovatel'skogo yadernogo universiteta «MIFI»*, 2013, vol. 2, no. 4, pp. 448-451. DOI: 10.1134/S2304487X13040160. (In Russian).
23. Kumar P.V., Raut J.S., Warakomski S.J., Fichthorn K.A. Smart Monte Carlo for accurate simulation of rare-event dynamics: diffusion of adsorbed species on solid surfaces, *The Journal of Chemical Physics*, 1996, vol. 105, issue 2, pp. 686-695. DOI: 10.1063/1.471895.
24. Gupta R.P. Lattice relaxation at a metal surface, *Physical Review B*, 1981, vol. 23, issue 12, pp. 6265-6270. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.6265.
25. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
26. Verlet L. Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, *Physical Review*, 1967, vol. 159, issue 1, pp. 98-103. DOI: 10.1103/PhysRev.159.98.
27. Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *The Journal of Chemical Physics*, 1984, vol. 81, issue 1, pp. 511-519. DOI: 10.1063/1.447334.
28. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Kolosov A.Yu. et al. To the problem of stability/instability of bimetallic structures *Co* (core)/ *Au* (shell) and *Au* (core)/ *Co* (shell): atomistic simulation, *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 520-534. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.520. (In Russian).

29. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S. et al. A Comparative analysis of the size dependence of the melting and crystallization temperatures in silver nanoparticles via the molecular dynamics and Monte-Carlo methods, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2018, vol. 12, issue 6, pp. 1206-1209. DOI: 10.1134/S1027451018050671.
30. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu. et al. Factors of the stability/instability of bimetallic core-shell nanostructures // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* – 2021. – V. 85. – I. 9. – P. 950-954. DOI: 10.3103/S1062873821090240.

Original paper

NEW OPPORTUNITIES FOR HIGH-PERFORMANCE SIMULATIONS OF NANOSYSTEM USING METROPOLIS SOFTWARE

D.N. Sokolov, N.Yu. Sdobnyakov, K.G. Savina, A.Yu. Kolosov, V.S. Myasnichenko
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.624

Abstract: The architecture and software Metropolis for computer simulation by the Monte Carlo method, as well as its modifications, are described. The tight-binding potential that does not exclude the possibility of using other modifications of many-body potentials. In comparison with previous software implementations of the Monte Carlo method, this modification has increased the rate of calculations by 700 times for a selected nanoparticle size. The data on the convergence of the results of modeling by the Monte Carlo method are presented on the example of the melting point. The developed software package is constantly tested for calculations of various mono- and multicomponent nanoparticles and nanosystems. The results obtained show fairly good agreement with other numerical methods, primarily molecular dynamics, and real experiment. Further development of the software package and its performance indicators are planned to be improved using parallelization of computations and the use of computing technology on graphics processors CUDA.

Keywords: *computer experiment, Monte Carlo method, hybrid methods, nanoparticles, Metropolis API interface.*

Соколов Денис Николаевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Сдобняков Николай Юрьевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Савина Ксения Геннадьевна – студентка I курса магистратуры кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Колосов Андрей Юрьевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Мясниченко Владимир Сергеевич – научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Denis N. Sokolov – Ph. D., Researcher, Tver State University

Nickolay Yu. Sdobnyakov – Ph. D., Docent, General Physics Department, Tver State University

Ksenia G. Savina – 1st year graduate student, General Physics Department, Tver State University

Andrey Yu. Kolosov – Ph. D., Researcher, General Physics Department, Tver State University

Vladimir S. Myasnichenko – Researcher, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 15.09.2021; после рецензирования/revised: 4.10.2021; принята/accepted 10.10.2021.