

рого, помещён другой, проводящий материал. Приведенные выше данные показывают, структуры  $ZrO_2-400/700+H_2O$  способны накапливать энергию не только ёмкостно (в двойном электрическом слое, сформированном на поверхности частиц  $ZrO_2$  и потенциальном барьере в районе межслоевой границы), но и за счет процессов адсорбции и окислительно-восстановительных реакций в МЧП. Другими словами, структуры  $ZrO_2-400/700+H_2O$  по принципу работы объединяют электрохимические аккумуляторы и электростатические конденсаторы. Следует отметить, что эффективность структуры  $ZrO_2-400/700+H_2O$  как генератора и накопителя электрического заряда во многом будет зависеть и от выбора материала и параметров токоёмных электродов, однако эта задача представляет самостоятельный интерес, и требует отдельного рассмотрения.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Vibrational Spectroscopy of Water at Liquid/Solid Interfaces: Crossing the Isoelectric Point of a Solid Surface / M.S. Yeganeh, S.M. Dougal, H.S. Pink // Phys. Rev. Lett. -1999- V.83- P. 1179.
2. Electrical phenomena at interfaces and biointerfaces: fundamentals and applications in nano-, bio-, and environmental sciences/ H.Ohshima -John Wiley & Sons – 2012.
3. J.Q.Shang, K.Y., R.M. Quigley/ Quantitative determination of potential distribution in Stern-Gouy double-layer model. // Can. Geotech. J. -1994- V.31- P.624.
4. Determination of surface potential and electrical double-layer structure at the aqueous electrolyte-nanoparticle interface / M.A.Brown [et al.]// Phys. Rev. X – 2016- V.6 -P.011007.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ФУНКЦИИ ТРЕХЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПОТЕНЦИАЛА EDIP ДЛЯ ГЕРМАНИЯ

**В. И. Белько**

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,  
e-mail: belko@bsu.by*

Проведена оптимизация эмпирического межатомного потенциала EDIP для германия с целью определения параметров функций двухчастичных и трехчастичных взаимодействий. Для минимизации функционала, соответствующего сумме квадратов отклонений энергий формирования точечных дефектов от их целевых значений, был использован итерационный метод численной оптимизации, предназначенный для нахождения локального минимума нелинейного функционала без ограничений Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно. В результате были найдены параметры эмпирического потенциала в форме EDIP для кристалла германия.

**Ключевые слова:** германий; межатомный потенциал; молекулярная динамика; точечный дефект.

## OPTIMIZATION OF THE PARAMETERS OF THE THREE-BODY PART OF THE EDIP POTENTIAL FOR GERMANIUM

**V. I. Belko**

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus  
Corresponding author: V. I. Belko (belko@bsu.by)*

Optimization of the empirical interatomic EDIP potential for germanium is carried out in order to determine the parameters of the two- and three-body parts. To minimize the functional corresponding to the sum of the squares of the deviations of the energies of formation of point defects from their target values, an iterative numerical optimization Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno method was used to find the local minimum of the nonlinear functional without the constraints. As a result, the parameters of the empirical potential in the EDIP form were found for a germanium crystal.

**Key words:** germanium; interatomic potential; molecular dynamics; point defect.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все в большей степени для прогнозирования свойств новых материалов и исследования их радиационной стойкости используются методы молекулярного моделирования, основанные как на методах квантовой химии, так и методах, использующих эмпирические межатомные потенциалы. Это обусловлено тем, что в рамках методов, использующих эмпирические потенциалы, возможно моделирование ансамблей, содержащих  $10^6$  и более атомов.

Межатомный потенциал для исследуемой атомной системы определяется набором параметров, который, в свою очередь, зависит от функциональной формы потенциала. Определение параметров эмпирического потенциала является ключевым моментом при его разработке. Существуют два основных подхода при параметризации потенциала: с использованием экспериментальных данных; на основе данных, получаемых с использованием расчетов методом функционала плотности. По-видимому, второй метод является более последовательным, поскольку экспериментальные данные для многих представляющих интерес материалов во многих случаях весьма ограничены. На практике зачастую используется комбинация обоих подходов. Наиболее известными функциональными формами потенциала для материалов с ковалентными связями между атомами являются Tersoff, Stillinger-Weber, EDIP (Environment-Dependent Interatomic Potential), MEAM (Modified Embedded Atom Method) [1].

В данной работе для молекулярно-динамического моделирования свойств германия с помощью программы молекулярной динамики (МД) LAMMPS [2] был выбран потенциал в форме EDIP [3]. Поиск оптимального набора параметров для потенциала был разделен на два этапа. На первом этапе оптимизации подвергались лишь те параметры, которые входят в функцию двухчастичных взаимодействий  $V_2(r, Z)$ , где  $r$  – расстояние между ближайшими соседями в кристалле,  $Z$  – координационное число. На втором этапе оптимизации подвергались только параметры функции трехчастичных взаимодействий. Основная цель работы заключалась в нахождении параметров эмпирического межатомного потенциала в форме EDIP для кристалла германия.

## ПЕРВЫЙ ЭТАП ОПТИМИЗАЦИИ

Межатомный потенциал в функциональной форме EDIP задается следующим образом:

$$E_i = \sum_{j \neq i} V_2(R_{ij}, Z_i) + \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, k > j} V_3(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{R}_{ik}, Z_i),$$

где  $E_i$  – полная энергия атома,  $R_{ij}$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ,  $\mathbf{R}_{ij}$  – единичный вектор, направленный от атома  $i$  к атому  $j$ ,  $Z_i = \sum_{m \neq i} f(R_{im})$  – координационное число, где функция обрезания  $f(r)$  задана формулой:

$$f(r) = \begin{cases} 1, & \text{если } r < c \\ \exp\left(\frac{a}{1-x^{-3}}\right), & \text{если } c < r < a \\ 0, & \text{если } r > a \end{cases}$$

где  $a$  – радиус обрезания; параметр  $c$  выбран так, что функция  $f(r)$  плавно изменяется от 1 до 0 между  $a$  и  $c$ .

Функция двухчастичных взаимодействий  $V_2(r, Z)$  имеет следующий вид:

$$V_2(r, Z) = A \left[ \left( \frac{B}{r} \right)^{\rho} - p(Z) \right] \exp\left( \frac{\sigma}{r-a} \right)$$

$$p(Z) = e^{-\beta Z^2},$$

где  $A, B, \beta, \rho, \sigma$  – некоторые эмпирические параметры. На первом этапе оптимизации для нахождения параметров функции двухчастичных взаимодействий были использованы найденные методом функционала плотности [4] значения энергии кристалла в нескольких точках вблизи положения равновесия. Отметим, что в расчетах первого этапа мы рассматриваем кристалл германия в положении, близком к равновесному, когда число соседей каждого атома в пределах радиуса обрезания равно четырем. В этом случае координационное число  $Z = 4$ , а энергия модельного кристалла при использовании потенциала в форме EDIP полностью определяется двухчастичными взаимодействиями.

Задача поиска параметров эмпирического межатомного потенциала может быть сформулирована как следующая задача минимизации функционала:

$$F(\xi) = \sum_{i=1}^m \left( f_i(\xi) - \tilde{f}_i \right)^2 \rightarrow \min, \xi \in X \quad (1)$$

где  $\xi \in R^n$  – вектор параметров потенциала, подлежащих оптимизации,  $\tilde{f}_i$  – эталонное (целевое) значение  $i$ -той характеристики,  $f_i(\xi)$  – значение характеристики, полученное в результате расчетов для заданного набора параметров. *Целевыми значениями* на первом этапе были значения энергии кристалла, найденные в [4] методом функционала плотности при нескольких значениях расстояния между ближайшими соседями в кристалле германия. Итак, оптимизация на первом этапе проводилась посредством минимизации функционала (1), соответствующего сумме квадратов отклонений значений энергии кристалла, зависящей лишь от функции  $V_2(r, Z)$ , от соответствующих значений из [4] в восьми точках на оси переменной  $r$ .

Допустимое множество  $X \subseteq R^n$  является параллелепипедом, границы которого были выбраны таким образом, чтобы заведомо содержать возможный диапазон па-

раметров. Следовательно, требуется найти набор параметров  $\xi \in R^n$ , минимизирующий значение функции  $F(\xi)$ .

С целью нахождения стартовых точек для запуска в дальнейшем процесса минимизации с помощью алгоритма L-BFGS-B (алгоритм Бroyдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно) [5], включенного в оптимизационный пакет среды программирования Python, была сгенерирована последовательность случайных начальных приближений в допустимом параллелепипеде  $X$  с использованием равномерно распределенных псевдослучайных чисел. Затем были выбраны двадцать лучших точек, на которых значение функционала не превышает заданного порогового значения. Каждая из точек затем была использована как начальное приближение для итерационного алгоритма L-BFGS-B, выполняющего поиск минимума  $F(\xi)$  на допустимом множестве  $X$ .

В результате были получены следующие значения параметров функции  $V_2(r, Z)$ :

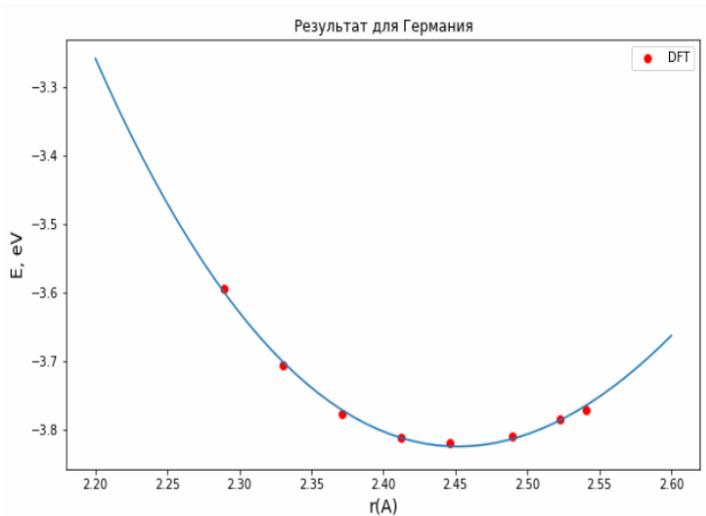
$$\begin{aligned} A &= 8.5759534, \\ B &= 1.7663139, \\ a &= 3.7553295, \\ \beta &= 0.007966666, \\ \rho &= 2.4392027, \\ \sigma &= 1.7623219. \end{aligned}$$

Отклонение функционала (1) на данном наборе  $F(\xi)_{\min} = 0.0001391359$ .

На рисунке 1 показана зависимость функции  $V_2(r, Z)$  от расстояния между ближайшими соседями в кристалле германия при указанных выше значениях параметров (кривая) вместе с результатами квантово-механических расчетов из работы [4] (точки).

## ВТОРОЙ ЭТАП ОПТИМИЗАЦИИ

На втором этапе определения параметров потенциала было необходимо, не изменяя найденные 6 параметров функции  $V_2(r, Z)$  и варьируя оставшиеся 7 параметров потенциала, минимизировать отклонение энергий формирования вакансии, расщепленного междуузлия и тетраэдрического междуузлия от их значений, известных из эксперимента или полученных расчетами методом функционала плотности [4, 6]. Оптимизация осуществлялась посредством минимизации соответствующего функ-



**Рисунок – Зависимость энергии кристалла от расстояния между ближайшими соседями вблизи положения равновесия в кристалле германия**

ционала вида (1). Таким образом, *целевыми значениями*  $\tilde{f}_i$  на втором этапе оптимизации были названные величины энергий формирования точечных дефектов.

Расчёт текущих значений энергий формирования вакансий и междоузлий на каждом шаге итерационного алгоритма минимизации производился с помощью вызова программы молекулярной динамики LAMMPS как внешней программы. Поэтому второй этап оптимизации потребовал существенно больших вычислительных ресурсов. В остальном процедура минимизации совпадает с использованной на первом этапе.

В результате были получены следующие значения параметров функции трехчастичных взаимодействий:

$$\begin{aligned} C &= 3.1825801, \\ \alpha &= 3.0389920, \\ \eta &= 0.5000124, \\ \gamma &= 1.5426043, \\ \lambda &= 1.0251628, \\ \mu &= 0.8500001, \\ Q_0 &= 274.7367106. \end{aligned}$$

Отклонение функционала вида (1) на данном наборе  $F(\xi)_{\min} = 0.08805099$ .

Полученные результирующие значения для модельного кристалла германия, найденные с использованием полученного набора параметров потенциала, в сравнении с соответствующими целевыми значениями второго этапа оптимизации (величины энергий формирования точечных дефектов), а также с величинами постоянной решетки, энергии связи и объемного модуля упругости, представлены в таблице.

*Таблица*

#### Соотношение свойств модельного кристалла с целевыми значениями

Параметр	Расчет МД	Целевое значение
Пост. решетки, А	5.56	5.65 [3]
Энергия связи, эВ	-3.78	-3.82 [3]
Модуль упругости, ГПа	84.49	75.05 [7]
Энергия формирования вакансии, эВ	2.63	2.33 [4]
Энергия формирования междоузлия, эВ	3.14	3.17 [5]

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена оптимизация эмпирического межатомного потенциала EDIP для кристалла германия, причем процедура поиска параметров была разделена на два этапа: (1) определение параметров функции двухчастичных взаимодействий; (2) определение параметров функции трехчастичных взаимодействий. Для минимизации функционала, соответствующего сумме квадратов отклонений тестовых характеристик модельного кристалла от их целевых значений, полученных методом функционала плотности и из эксперимента, был использован итерационный метод численной оптимизации, предназначенный для нахождения локального минимума нелинейного функционала Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно.

В результате были найдены параметры эмпирического потенциала в форме EDIP для кристалла германия. Также была опробована методика оптимизации межатомных потенциалов для материалов с ковалентными связями между атомами и было

показано, что в этом случае потенциал в форме EDIP может быть параметризован в два этапа, что дает значительную экономию вычислительных ресурсов.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Lenosky, T.J. Highly optimized empirical potential model of silicon / T.J. Lenosky [et al.]// Modeling Simul. Mater. Sci. Eng. –2000. – V. 8.– P. 825.
2. <https://lammps.sandia.gov/>
3. Justo, J. Interatomic potential for silicon defects and disordered phases / J. Justo [et al.] // Phys. Rev. B. – 1998. –V. 58. –P. 2539.
4. Gillespie, B.A. Bond order potentials for group IV semiconductors /B.A. Gillespie. –A Dissertation Presented to The Faculty of the School of Engineering and Applied Science University of Virginia, 2006. –183 p.
5. [https://en.wikipedia.org/wiki/Limited-memory\\_BFGS#L-BFGS-B/](https://en.wikipedia.org/wiki/Limited-memory_BFGS#L-BFGS-B/)
6. Vanhellefont, J. On the solubility and diffusivity of the intrinsic point defects in germanium / J. Vanhellefont, P. Śpiwak, K. Sueoka// J. Appl. Phys. –2007. –V.101. –P. 36103.
7. McSkimin, H.J. Elastic Moduli of Single Crystal Germanium as a Function of Hydrostatic Pressure / H.J. McSkimin // J. Acoustical Soc. of America –1958. –V.30. –P. 314.

### КОМПЛЕКСЫ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ С ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ В КАЧЕСТВЕ ФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО ЗОНДА

**Н. В. Белько<sup>1</sup>, М. П. Самцов<sup>2</sup>, Д. С. Тарасов<sup>2</sup>, Г. А. Гусаков<sup>2</sup>, И. И. Хлудеев<sup>3</sup>**

<sup>1)</sup> *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: nikita.belko@gmail.com*

<sup>2)</sup> *Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко  
Белорусского государственного университета, ул. Курчатова, 7, 220045 Минск, Беларусь, e-mail: samtsov@mail.ru*

<sup>3)</sup> *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Беларусь, e-mail: ivan2khl@mail.ru*

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства комплексов детонационных наноалмазов с молекулами индотрикарбоцианинового красителя, образующихся в водном растворе. Комплексы характеризуются слабой флуоресценцией и полосой поглощения, батохромно смещенной относительно спектра свободных мономеров красителя. В присутствии сыворотки крови человека комплексы наноалмаз-краситель распадаются, и краситель связывается с биомолекулами, в результате чего наблюдается существенное усиление флуоресценции, а также увеличение ее времени жизни и степени поляризации. Комплексы являются перспективным биозондом, флуоресценция которого включается в присутствии белков сыворотки крови и попадает в спектральную область прозрачности биологических тканей.

**Ключевые слова:** детонационные наноалмазы; наноматериалы; индотрикарбоцианиновый краситель; флуоресцентный зонд.