

ESTUDIO DE SENSIBILIDAD Y CRECIMIENTO DE NANOESTRUCTURAS BAJO LOS POTENCIALES DE MORSE Y LENNARD JONES

STUDY OF SENSITIVITY AND GROWTH OF NANOSTRUCTURES UNDER THE POTENTIALS OF MORSE AND LENNARD JONES

Carlos Barrón Romero¹

(1) Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México
(e-mail: cbarron@azc.uam.mx)

Recibido: 08/10/2022 - Evaluado: 11/11/2022 - Aceptado: 21/12/2022

RESUMEN

La descripción de los cambios geométricos al agregar o quitar una partícula a las pequeñas nanoestructuras óptimas bajo los denominados buenos potenciales a pares es un problema de abierto y de difícil solución. Este trabajo presenta un novedoso estudio de sensibilidad y de clasificación automática por sus núcleos de cúmulos de mínimo potencial bajo el potencial de Lennard Jones y Morse con dos aproximaciones que varían ligeramente el ancho del valle de atracción de Lennard Jones. Los resultados muestran como crecen y decrecen los cúmulos de mínimo potencial y como se afectan sus formas geométricas y núcleos por las pequeñas variaciones de los potenciales, mostrando claramente que el crecimiento y decrecimiento es muy sensible a las pequeñas variaciones de la función de potencial. Este trabajo es parte de la investigación de nanoestructuras de mínimo potencial global de Lennard Jones y Morse para cúmulos desde 2 hasta 2063 partículas.

ABSTRACT

The description of the geometric changes when adding or removing a particle to the small optimal nanostructures, under the so-called good pairwise potentials is an open problem and difficult to solve. This paper presents a novel sensitivity and automatic classification study for its cores of minimum potential cumulus under the Lennard Jones and Morse potential with two approaches that slightly vary the width of the Lennard Jones' valley of attraction. The results show how the clusters of minimum potential grow and decrease and how their geometric shapes and nuclei are affected by the small variations of the potentials, clearly showing that the growth and decrease is very sensitive to the small variations of the potential function. This work is part of Lennard Jones and Morse's investigation of global minimum potential nanostructures for clusters from 2 to 2063 particles.

Palabras clave: química de materiales, nanoquímica, dinámica molecular, nanotecnología
Keywords: materials chemistry, nanochemistry, molecular dynamics, nanotechnology

INTRODUCCIÓN

Hay una gran literatura sobre los clústeres de Lennard Jones y Morse (Hartke, 2002; Morse, 1929; Hoare & McInnes, 1983; Northby, 1987; Gómez & Barrón-Romero, 1991; Maier *et al.*, 1992; Maranas & Floudas, 1994; Deaven & Ho, 1995; Barrón *et al.*, 1997; Leary, 1997; Wales & Doye, 1997; Doye, 1998; Wolf & Landman, 1998; Leary, 1999; Hartke, 1999; Barrón *et al.*, 1999; Wille, 1999; Solov'yov *et al.*, 2003; Jiang *et al.*, 2003; Huang *et al.*, 2002; Cai *et al.*, 2002a; Cai *et al.*, 2002b; Shao *et al.*, 2004a; Xiang *et al.*, 2004b; Xiang *et al.*, 2004a; Shao *et al.*, 2004b; Barrón, 2005; Shao *et al.*, 2005; Doye, 2006; Dittner & Hartke, 2016; Barrón, 2022).

Los clústeres Jones (LJ) y Morse basados en el potencial del mismo nombre han sido usado como modelos predictivos (The Cambridge Cluster Database, Wales *et al.*, 1995) y experimentalmente se han creado cúmulos de xenón *Echt et al.* (1981), cúmulos de sodio por Haberland *et al.* (2005), algunos de los cuales están relacionado con los llamados números mágicos. Recientemente para cristales icosaédricos por Noya *et al.* (2021). Este trabajo presenta un estudio de los núcleos de los clústeres Morse y Lennard Jones. El parámetro de Morse de valor 6 se sugiere en (The Cambridge Cluster Database, Wales *et al.*, 1995) como un valor de similitud con el potencial LJ. Por otro lado, el parámetro de Morse de valor 5.3554 se determinó para crear un valle de atracción ligeramente más ancho que el valle de atracción de LJ. En lo sucesivo, MR se refiere al potencial de Morse con valor 6, y MO se refiere al potencial de Morse con valor 5.3554. Las figuras 1.a y 1.b muestran las similitudes y diferencias entre MR, LJ y MO. La cercanía de los potenciales es para determinar la sensibilidad, o sea la estabilidad de los posibles cúmulos de mínimo potencial global si hubiera ligeras variaciones termodinámicas o mecánicas durante los procesos de fusión de partículas (Doye & Wales, 1995; Haberland *et al.*, 2005). Experimentalmente se han encontrado variaciones geométricas entre las predicciones de los modelos y los cúmulos creados artificialmente.

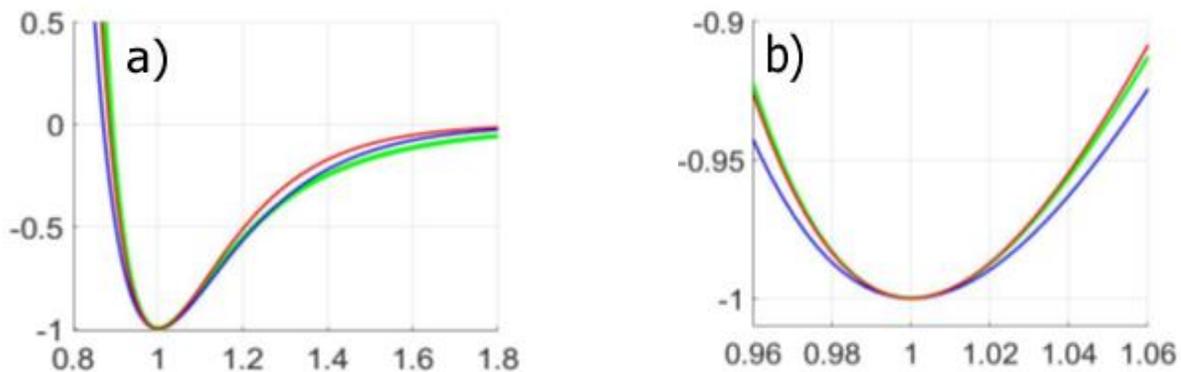


Fig. 1: a) Potenciales de MR (rojo), LJ (verde) y MO (azul) b) Valle de atracción de los potenciales de MR (angosto), LJ (referencia) y MO (ancho)

DESARROLLO

La experimentación y las simulaciones para predecir características geométricas y de crecimiento de los cúmulos de partículas es un proceso complejo entre el modelo, las condiciones experimentales y los materiales (*Echt et al.*, 1981; Doye & Wales, 1995; Solov'yov *et al.*, 2003; Haberland *et al.*, 2005; Noya *et al.*, 2021).

Morse y Lennard Jones son dos funciones de potencial de Van Der Waals que cumplen las propiedades de un buen potencial a pares (Pardalos *et al.*, 1994):

$$LJ(d) = \frac{1}{d^{12}} - \frac{2}{d^6} \quad \text{y} \quad Morse(\delta, d) = e^{\delta(1-d)}(e^{\delta(1-d)} - 2)$$

donde d es la distancia entre partículas. Note que $MO(d) = Morse(5.3454, d)$ y $MR(d) = Morse(6, d)$.

Un conjunto de n puntos de 3D se denota como oPTn_núcleo o IPTn_núcleo donde núcleo está dado por la figura de la Tabla 1, n es el número de partículas, PT es MR, LJ o MO y el potencial completo del conjunto o cúmulo de puntos está dado por:

$$PT(\text{oPTn_núcleo}) = \sum_{1 \leq i < j \leq n} PT(d_{i,j})$$

donde $d_{i,j}$ es la distancia Euclidiana entre las partículas i y j . En este trabajo solo se consideran los cúmulos de coordenadas que cumplen con ser los posibles cúmulos mínimos globales (oPTn_núcleo), i.e. $PT(\text{oPTn_núcleo}) \leq PT(\text{IPTn_núcleo})$ para los "conocidos" cúmulos IPTn_núcleos obtenidos por minimización local. El método de minimización local es L-BFGS-B (Limited-memory of the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno algorithm (Byrd *et al.*, 1995; Morales & Nocedal, 2011). La tabla 1 contiene solamente los núcleos que aparecen en los posibles cúmulos de mínimo potencial conocidos. Otros autores han publicado listas de núcleos (Dittner & Hartke, 2016; Solov'yov *et al.*, 2003; Hoare & McInnes, 1983).

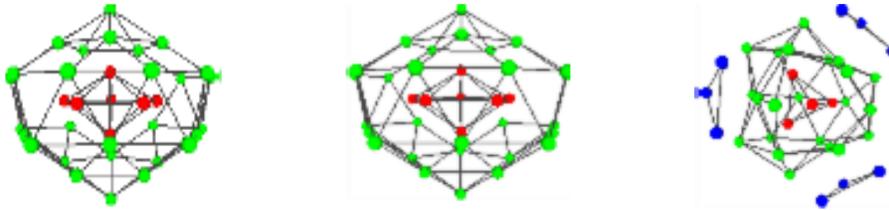


Fig. 2: oMR35_N7PBP , oLJ35_N7PBP y oMO35_N4T

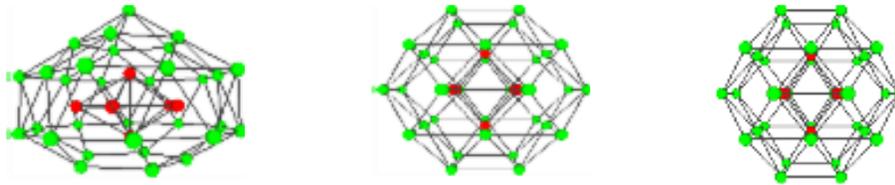


Fig. 3: oMR38_N7PBP , oLJ38_N6OC y oMO38_N6OC

La visualización de los clústeres en capas alrededor de un núcleo se muestra en las figuras 2 y 3. Para la visualizar clústeres es común organizar de un centro hacia el del exterior, en capas que lo rodean, esto es distinto a como organizar pocas esferas, como naranjas, ya que, en la vida diaria, la fuerza de gravedad organiza estructuras estables en forma de pirámides. En 3D los cúmulos tienden a organizarse como si el núcleo flotara al centro y se rodeara de capas de partículas.

El algoritmo heurístico propio para determinar automáticamente el núcleo y la organización en capas para su visualización o clasificación de los clústeres realiza los siguientes pasos:

- 1) Determina los posibles vecinos de cada partícula cuya distancia ≤ 1.3 . Tales pares determinan al conjunto B de las aristas denominadas ligas (bonds). Nota: El valor 1.3 fue determinado de los experimentos numéricos para la determinación de las posibles nanoestructuras de mínimo potencial de este trabajo.
- 2) Determina el centro de masa del conjunto de partículas,
- 3) Selecciona el grafo completo en 3D que corresponda con la forma geométrica de un núcleo.
- 4) Por medio del algoritmo de grafos BFS (*breast first search algorithm*) y el conjunto B organiza las capas a partir del núcleo del paso anterior.

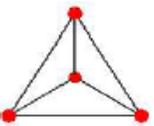
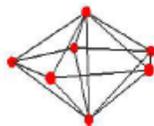
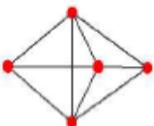
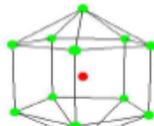
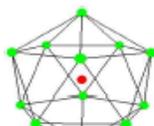
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La determinación de los posibles nano cúmulos de mínimo potencial global para MR, LJ y MO se determinaron numéricamente por un algoritmo evolutivo por un periodo de 3 años. Los resultados obtenidos son mejores o iguales a los conocidos a la fecha (The Cambridge Cluster Database, Wales *et al.*, 1995, Shao *et al.*, 2004b; Dittner & Hartke, 2016).

Las figuras 4 a 8 muestran las coincidencias en los núcleos de la Tabla 1 conforme crecen o decrecen los clústeres. Las coincidencias se dan cuando coinciden sobre la línea de un núcleo los colores de las líneas verticales rojo (oMRn_núcleo), verde (oLJn_núcleo) y azul (oMON_núcleo).

En el rango de 4 a 147 partículas las nanoestructuras coinciden mayoritariamente en sus núcleos, pero no hay variaciones del núcleo en 35 y 38 partículas como se muestra en las figuras 3 y 4. Alrededor de los números mágicos 13, 55 y 147 es notable la coincidencia de los tres potenciales MR, LJ y MO. La aparición de estructuras de núcleo N13IR aparece para las nanoestructuras de LJ entre 70 y 80. Y luego hay nanoestructuras de núcleo N13IR para MR y MO en 85 y 95.

Tabla 1: Distribución y figuras de los núcleos de los posibles cúmulos óptimos globales

Núcleo	Figura	<i>MR</i>		Núcleo	Figura	<i>MR</i>	
		#	<i>LJ</i> %			#	<i>LJ</i> %
N4T		66	3.20%	N7PBP		670	32.52%
		79	3.83%			617	29.95%
		115	5.58%			493	23.93%
N5BT		222	10.78%	N13IR		530	25.73%
		204	9.90%			552	26.80%
		300	14.56%			4	0.19%
N6OC		1	0.05%	N12IC		339	16.46%
		12	0.58%			398	19.32%
		2	0.10%			711	34.51%
				N13IC		232	11.26%
						198	9.61%
						435	21.12%
	MR	289	14.03%		MR	1771	85.97%
	LJ	295	14.32%		LJ	1765	85.68%
	MO	417	20.24%		MO	1643	79.76%

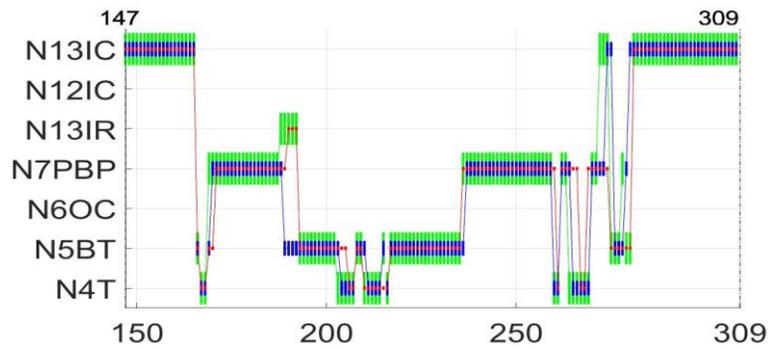


Fig. 5: Dinámica del cambio de núcleos de los posibles cúmulos mínimos globales de 147 a 309 partículas de los potenciales de MR (rojo), LJ (verde) y MO (azul)

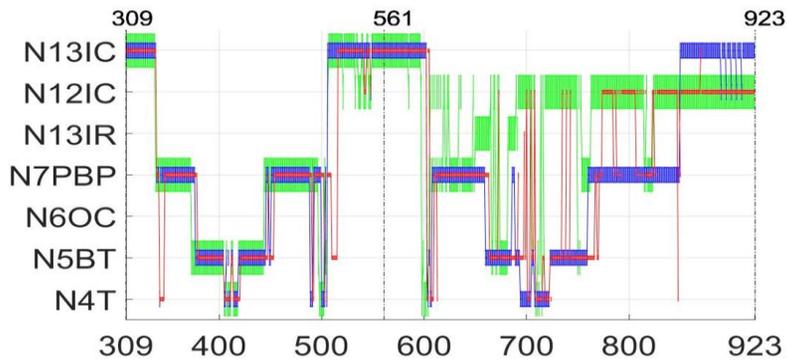


Fig. 6: Dinámica del cambio de núcleos de los posibles cúmulos mínimos globales de 309 a 923 partículas de los potenciales de MR (rojo), LJ (verde) y MO (azul)

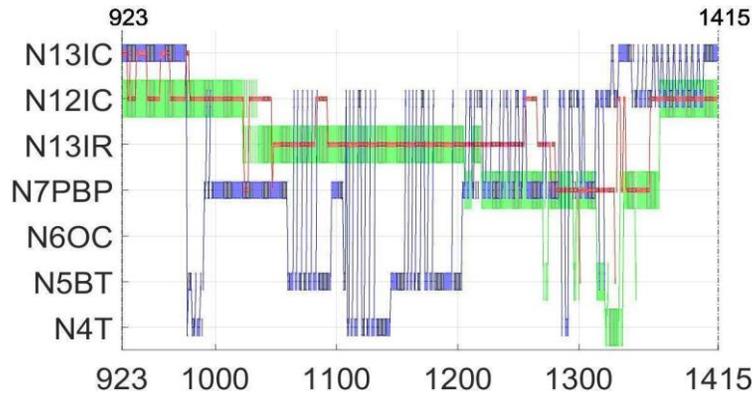


Fig. 7: Dinámica del cambio de núcleos de los posibles cúmulos mínimos globales de 923 a 1415 partículas de los potenciales de MR (rojo), LJ (verde) y MO (azul)

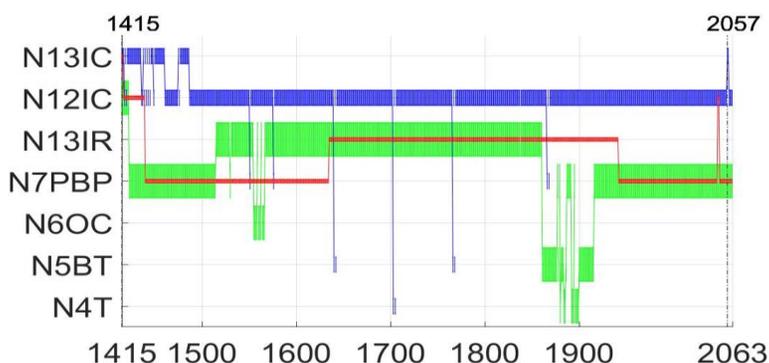


Fig. 8: Dinámica del cambio de núcleos de los posibles cúmulos mínimos globales de 1415 a 2057 partículas de los potenciales de MR (rojo), LJ (verde) y MO (azul)

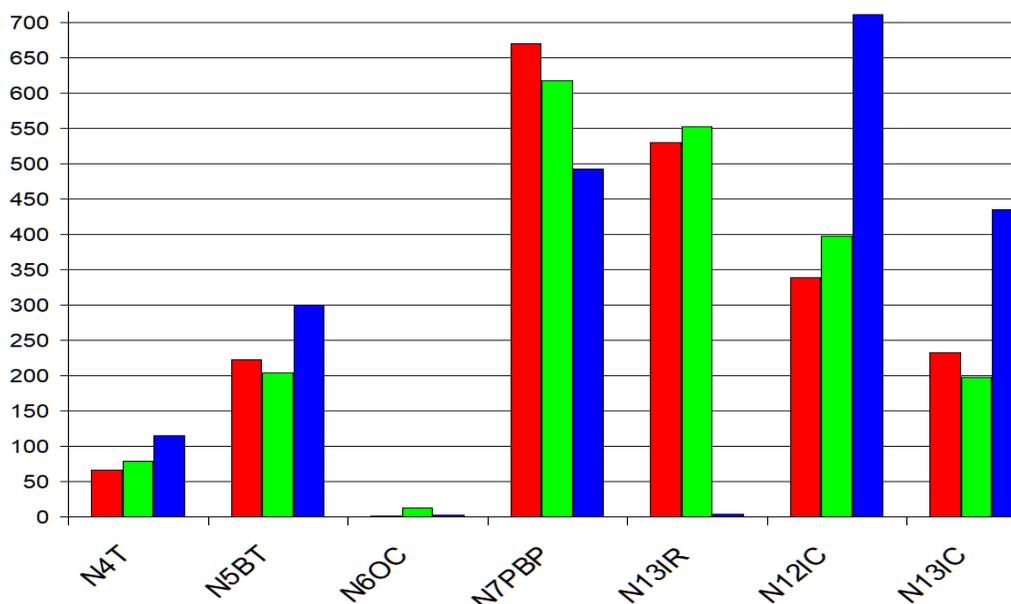


Fig. 9: Histograma de la distribución de los núcleos de los posibles cúmulos óptimos globales de los potenciales de MR (rojo), LJ (verde) y MO (azul)

CONCLUSIONES

Las geometrías pentagonales a partir de los núcleos N7PBP, N13IR, N12IC y N13IC son importantes para validar los resultados por ser las una de las tres formas más abundantes de complejos metálicos y se destaca claramente en el histograma de la figura 9 y la Tabla 1. Los porcentajes de las formas pentagonales de las nano estructuras que son posiblemente óptimos globales para MR, LJ y MO son 85.97%, 85.68% y 79.76% respectivamente.

La similitud de los cúmulos de los tres potenciales MR, LJ y MO es manifiesta en el rango de 4 a 561.

En el rango de 4 a 2063 los posibles cúmulos de mínimo potencial de MR y LJ coinciden más que los correspondientes LJ y MO.

Hasta ahora, el núcleo N6OC aparece en 15 cúmulos: oMR6, oLJ6, oMO6, oLJ38, oMO38, oLJ1555 a oLJ1558, oLJ1560 a oLJ1562, oLJ1564 a oLJ1566. Siendo notable la diferencia de núcleos N7PBP (MR) y N6OC (LJ y MO) para los cúmulos de 38 partículas. Igualmente es notable la diferencia geométrica causada por los núcleos N7PBP (MR y LJ) y N4T (MO) de los cúmulos de 35 partículas.

Es notable que para los cúmulos de MO (azul) en el rango de 1415 a 2063 partículas se tenga mayoritariamente núcleos pentagonales N12IC y N13IC y en todos los números mágicos 13, 55, 147,309, 561, 923, 1415, 2057 las nanoestructuras MO tienen núcleo N13IC.

Este trabajo de simulaciones numéricas abre el camino para la fusión experimental o sea la creación artificial de nanoestructuras de mínima energía potencial. Alertan que las pequeñas variaciones de las tres funciones de potencial MR, LJ y MO, que se pueden deber a las variaciones de las condiciones experimentales, afectan la geometría de los posibles clústeres de mínimo potencial global porque estos resultaron muy sensibles a las pequeñas variaciones de los potenciales. La figura 2 muestra que los cúmulos de 35 partículas son diferentes geoméricamente por las ligeras variaciones de los potenciales de este estudio. Otros dos resultados notables son: 1) que sólo el potencial MO, que tiene una curvatura de ancho ligeramente mayor que la de LJ y MR (ver la figura 1.b), mantenga los cúmulos de la secuencia de los números mágicos hasta 2057 partículas y 2) que para MR, con su curvatura de anchura del valle de atracción encimada con la de LJ, resulte que el cúmulo de 38 partículas de MR es de núcleo N7PBP, mientras que para MO y LJ el núcleo es N6OC como se indica en la figura 3.

AGRADECIMIENTOS

Al *XIII Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química* del Área de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco por permitir presentar la ponencia NNQ22002: Estudio de sensibilidad y crecimiento de Nanoestructuras bajo los potenciales de Morse y Lennard Jones.

A la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco por su apoyo financiero para la realización de la presente investigación, que pertenece al proyecto de investigación Métodos Matemáticos y Computacionales para la Optimización de Cúmulos de Partículas bajo un buen potencial a pares y Sistemas de Control sobre la Ecuación Semilineal Cúbica de Onda del Área de Investigación de Álgebra, Geometría y Computación Científica.

REFERENCIAS

- Barrón-Romero, C. (2022). *The oLJ13 N13IC cluster is the global minimum cluster of Lennard Jones potential for 13 particles*, artículo aceptado en ICECOCS'22, Fez, Morocco.
- Barrón-Romero, C. (2005). *Minimum search space and efficient methods for structural cluster optimization*. arXiv, <http://arxiv.org/abs/math-ph/0504030>. To honor the CIMAT's XXV Anniversary.
- Barrón-Romero, C., Gómez, S. & Romero, D. (1997). Lower Energy Icosahedral Atomic Cluster with Incomplete Core. *Applied Mathematics Letters*, 10 (5), 25-28.
- Barrón-Romero, C., Gómez, S., Romero, D., y Saavedra, A. (1999). A Genetic Algorithm for Lennard-Jones Atomic clusters. *Applied Mathematics Letters*, 12, 85-90.
- Byrd, R.H., Lu, P., Nocedal, J. & Zhu, C. (1995). A limited memory algorithm for bound constrained optimization. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 16 (5), 1190-1208.
- Cai, W., Feng, Y., Shao, X. & Pan, Z. (2002a). Optimization of Lennard-Jones atomic clusters. *THEOCHEM*, 579, 229-34.

- Cai, W., Jiang, H. & Shao, X. (2002b). Global optimization of Lennard-Jones clusters by a parallel fast annealing evolutionary algorithm. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 42 (5), 1099-1103.
- Deaven, D.M. & Ho, K.M. (1995). Molecular Geometry Optimization with a Genetic Algorithm. *Physical Review Letters*, 75 (2), 288-291.
- Dittner, M. & Hartke, B. (2016). Conquering the hard cases of Lennard-Jones clusters with simple recipes. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1107, 7-13.
- Doye, J.P.K. (1998). Thermodynamics and the global optimization of Lennard-Jones clusters. *Journal of Chemical Physics*, 109 (19), 8143-8153.
- Doye, J.P.K. (2006). *Physical Perspectives on the Global Optimization of Atomic Clusters*, pages 103-139. Springer US, Boston, MA.
- Doye, J.P.K. & Wales, D.J. (1995). Magic numbers and growth sequences of small face-centered-cubic and decahedral clusters. *Chemical Physics Letters*, 247, 339-347.
- Echt, O., Sattler, K. & Recknagel, E. (1981). Magic Numbers for Sphere Packings: Experimental Verification in Free Xenon Clusters. *Phys. Rev. Letters*, 47, 1121.
- Gómez, S. y Barrón-Romero, C. (1991). The Exponential Tunneling Method. *Technical Report Research Report 3 (1)*, IIMAS-UNAM.
- Haberland, H., Hippler, T., Donges, J., Kostko, O., Schmidt, M. & Issendorff, B.V. (2005). Melting of Sodium Clusters: Where Do the Magic Numbers Come from? *Physical Review Letters*, 94, 035701-4.
- Hartke, B. (1999). Global Cluster Geometry Optimization by a Phenotype Algorithm with Niches: Location of Elusive Minima, and Low-Order Scaling with Cluster Size. *Journal of Computational Chemistry*, 20 (16), 1752-1759.
- Hartke, B. (2002). Structural transitions in clusters. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(9), 1468-1487.
- Hoare, M.R. & McInnes, J.A. (1983). Morphology and statistical statics of simple microclusters. *Advances in Physics*, 32 (5), 791-821.
- Huang, H.X., Pardalos, P.M. & Shen, Z.J. (2002). Equivalent formulations and necessary optimality conditions for the Lennard-Jones problem. *Journal of Global Optimization*, 22 (1-4), 97-118.
- Jiang, H., Cai, W. & Shao, X. (2003). New lowest energy sequence of marks' decahedral Lennard-Jones clusters containing up to 10,000 atoms. *Journal of Physical Chemistry A*, 107(21), 4238-4243.
- Leary, R.H. (1997). Global Optima of Lennard-Jones Clusters. *Journal of Global Optimization*, 11 (1), 35-53.
- Leary, R.H. (1999). Tetrahedral global minimum for the 98-atom Lennard-Jones cluster. *Physical Review E*, 60 (6), 6320-6322.
- Maier, R., Rosen, J. & Xue, G. (1992). *A discrete-continuous algorithm for molecular energy minimization*. In Proceedings. Supercomputing '92. (Cat. No.92CH3216-9), 16-20 Nov. 1992. (Cat. No.92CH3216-9), 778-786.
- Maranas, C.D. & Floudas, C.A. (1994). Global minimum Potential Energy Conformations of Small Molecules. *Journal of Global Optimization*, 4 (2), 135-170.

- Morales, J.L. & Nocedal, J. (2011). Remark on "algorithm 778: L-BFGS-B: Fortran subroutines for large-scale bound constrained optimization". *ACM Transactions on Mathematical Software*, 38 (1), 1-4.
- Morse, P.M. (1929). Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Phys. Rev.*, 34, 57-64.
- Northby, J.A. (1987). Structure and binding of Lennard-Jones clusters: $13 \leq n \leq 147$. *Journal of Chemical Physics*, 87(10), 6166-6177.
- Noya, E.G., Wong, Ch.K., Llombart, P. & Doye, J.P.K. (2021). How to design an icosahedral quasicrystal through directional bonding. *Nature*, 596. 367-371.
- Pardalos, P.M., Shalloway, D. & Xue, G.L. (1994). Optimization methods for computing global minima of nonconvex potential-energy functions. *Journal of Global Optimization*, 4 (2), 117-133.
- Shao, X., Jiang, H. & Cai, W. (2004a). Parallel random tunneling algorithm for structural optimization of Lennard-Jones clusters up to $n = 330$. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 44 (1), 193-199.
- Shao, X., Xiang, Y. & Cai, W. (2004b). Formation of the central vacancy in icosahedral Lennard-Jones clusters. *Chemical Physics*, 305 (1-3), 69-75.
- Shao, X., Xiang, Y. & Cai, W. (2005). Structural Transition from Icosahedra to Decahedra of Large Lennard-Jones Clusters. *J. Phys. Chem. A*, 109 (23), 5193-5197.
- Solov'yov, I.A., Solov'yov, A.V. & Greiner, W. (2003). Fusion process of Lennard-Jones clusters: global minima and magic numbers formation. ArXiv Physics e-prints, pages 1-47. <https://arxiv.org/abs/physics/0306185>
- Wales, D.J. & Doye, J.P.K. (1997). Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms. *J. Phys. Chem. A*, 101 (28), 5111-5116.
- Wales, D.J., Doye, J.P.K., Dullweber, A., Hodges, M.P., Naumkin, F.Y., Calvo, F., Hernández-Rojas, J., y Middleton, T.F. (1995) The Cambridge Cluster Database, Lennard-Jones clusters, <https://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html>.
- Wille, L. T. (1999). Lennard-Jones Clusters and the Multiple-Minima Problem. *Annual Reviews of Computational Physics*, VII, 25-60.
- Wolf, M. & Landman, U. (1998). Genetic Algorithms for Structural Cluster Optimization. *Journal of Physical Chemistry A*, 102 (30), 6129-6137.
- Xiang, Y., Cheng, L., Cai, W. & Shao, X. (2004a). Structural distribution of Lennard-Jones clusters containing 562 to 1000 atoms. *Journal of Physical Chemistry A*, 108 (44), 9516-9520.
- Xiang, Y., Jiang, H., Cai, W. & Shao, X. (2004b). An Efficient Method Based on Lattice Construction and the Genetic Algorithm for Optimization of Large Lennard-Jones Clusters. *Journal of Physical Chemistry A*, 108 (16), 3586-92.

