



**La geometría de las nanoestructuras bajo diversos pozos de potencial**

Dr. Carlos Barrón Romero  
Martes 23 de enero de 2024

Seminario de Investigación del Área: Álgebra, Geometría y Computación Científica

1

**Resumen**

El estudio de cúmulos de óptimo potencial de pocas partículas presenta una variedad de formas o figuras que son fáciles de identificar con las redes IC y FC (Northby, 1987), CB  $\frac{1}{2}$  y CIF (Barrón, 2022) pero para algunos potenciales aún no se tiene una convención establecida de representación.

En esta plática se presenta el consenso de representación para los cúmulos de mínimo potencial global de Lennard Jones y de dos potenciales de Morse similares, junto con un tercer potencial de Morse con su pozo de potencial más cerrado que el de Lennard Jones. Se describe el problema abierto de representación geométrica para otros potenciales con pozos de potencial más abiertos que el pozo de Lennard Jones.

Palabras clave: Nano Clústeres, Optimización Global, Nano Estructuras, Clústeres de Lennard Jones, Clústeres de Morse, Clústeres de Thomson.

2

**Metodología**

La química computacional o sea la modelación computacional es una gran herramienta que contribuye a la investigación en Física y Química, aporta e interacciona con la experimentación y es substancial por sus aportes científico, tecnológicos y económicos para el desarrollo de las áreas experimentales y teóricas de la Física y Química.

Notas: El software de Cómputo Científico es de importancia estratégica para estar a la vanguardia en investigación y juega un papel crucial para la independencia tecnológica de los países. En mi opinión: **Es mejor desarrollarlo que adquirirlo bajo licencias restrictivas.**

Matemáticas Discretas  
Computación Científica

Funciones de potencial  
Optimización

3

**Motivación para el estudio de nanoestructuras**

**Creación de nuevos materiales**

- Cuasi cristales
- Gases nobles
- Clústeres metálicos, cobre, oro y aluminio
- Computación cuántica.
- Mejorar el entendimiento de formación de materiales
- LJ y Morse son modelos simples con gran poder predictivo
- Clasificación e identificación geométrica

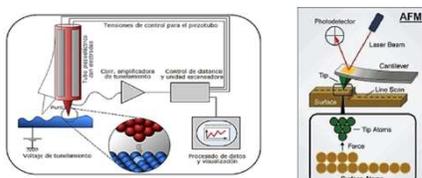
**Nano máquinas**

- Potencial de energía de la superficie (PES)
- **Virus: muchas interacciones dependen de su forma y estructura**
- **Diseño de Nanoestructuras**
- **Conductividad y trampas de partículas**

**Computación Cuántica**

4

**Creación Nanoestructuras**



Aplicación de Técnicas de Microscopía de Fuerza Atómica y Ultrasónica en Hidrogeles Poliméricos, July 2014, Angelo Lusuardi

Lo nuevo para el diseño es usar la fuerza de interacción para empujar las partículas a lugares deseados

5

**Nanoestructuras y medicina**

**Desarrollan método con polímeros naturales para el tratamiento de quemaduras**

El procedimiento consiste en combinar metales y sales con nanopartículas para crear películas delgadas que cubran y sanen las heridas, señala Gabriel Luna



Fernando Camacho Servín

Periodico La Jornada del Instituto Nacional de

6

# Panorama de la presentación

- Descripción del problema
- Resultados previos
- Funciones de potencial
- Geometría
- Clasificación por núcleos
- Nuevos resultados

La estructura geométrica (lenguaje) resulta de la unión de las propiedades de pozo y grafo (símbolos).

# Problemas de optimalidad global de crecimiento discreto

Determinar el mínimo potencial (V) de conjuntos de n elementos donde el potencial depende de todos los pares de elementos, o sea proviene de un grafo completo  $K_n$

$$\begin{aligned} & \min V_{14} \\ & \min V_{15} \\ & \dots \\ & \min V_{n-1} \\ & \min V_n \end{aligned}$$

Minimización global: sobre todos los conjuntos de tamaño  $n = 14, 15, \dots, n-1, n$   
Posiblemente no se conocen todos los arreglos espaciales de n elementos  
Difíciles de resolver  
Alta complejidad

**Proposición (estimadores de frontera).** Para cualquier conjunto de supuestamente mínimo global de tamaño  $n \gg 2$ , se cumple:

$$\frac{n+1}{n-1} |V(c_{n-1})| \leq |V(c_n)| \leq \frac{n-1}{n+1} |V(c_{n+1})|$$

donde  $|V(c_i)|$  es potencial del conjunto respecto a todas las interacciones a pares de los elementos con crecimiento moderado menor al crecimiento lineal.

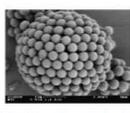
Carlos Barrón Romero. Estimadores de Frontera para los supuestos clústeres consecutivos de óptimo potencial global. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, Vol. 14(2), 2023. Publicado: Enero 14, 2024. ISSN 0718-8706.

# The Thomson Problem and Spherical Crystallography

1904: J. J. Thomson asks how particles pack on a sphere – relevant to viruses, colloid coated droplets, and multicell bubbles in helium



Simian virus SV40



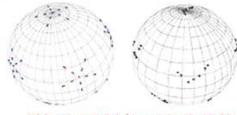
"Colloidosome" = colloids of radius a coating water droplet (radius R) – Weitz Laboratory

Ordering on a sphere → a minimum of 12 5-fold disclinations, as in soccer balls and fullerenes -- what happens for  $R/a \gg 1$ ?

Continuum elastic theory (with M. Bowick and A. Travesse) shows that the 5-fold disclinations become unstable to unusual finite length grain boundaries (strings of dislocations) for  $R/a \gg 1$ .

Finding the ground state of ~26,000 particles on a sphere is replaced by minimizing the energy of only ~250 interacting disclinations, representing points of local 5- and 7-fold symmetry.

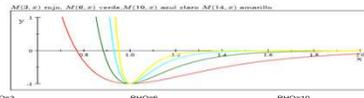
Grain boundaries in ground state for  $R/a > 5.10$  have important implications for the mechanical stability and porosity of colloidosomes, proposed as delivery vehicles for drugs, flavors and fragrances.



Disclinations (5-7 defect pairs) embedded in spherical ground states

# Morse $\rho = 3, 6, 10$ y 14

<http://doyle.chem.ox.ac.uk/jon/structures/Morse/tables.html>

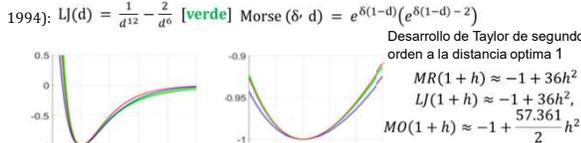


$R/a$	$\rho=3$	$\rho=6$	$\rho=10$	$\rho=14$
1.4	-86.7657	-82.6180	-82.6180	-80.7968
1.5	-89.9219	-85.1621	-85.1621	-83.0009
1.6	-94.2048	-89.1699	-89.1699	-87.2048
1.7	-99.8441	-94.8624	-94.8624	-93.8624
1.8	-107.0766	-102.3763	-102.3763	-101.7316
1.9	-115.1629	-110.6475	-110.6475	-110.6475
2.0	-124.2500	-119.6154	-119.6154	-119.6154
2.1	-134.3700	-129.3369	-129.3369	-129.3369
2.2	-145.5600	-139.8500	-139.8500	-139.8500
2.3	-157.8500	-151.1000	-151.1000	-151.1000
2.4	-171.2500	-163.0000	-163.0000	-163.0000
2.5	-185.7500	-175.5000	-175.5000	-175.5000
2.6	-201.3500	-188.6000	-188.6000	-188.6000
2.7	-218.0000	-202.2000	-202.2000	-202.2000
2.8	-235.6000	-216.3000	-216.3000	-216.3000
2.9	-254.1000	-230.9000	-230.9000	-230.9000
3.0	-273.5000	-246.0000	-246.0000	-246.0000
3.1	-293.8000	-261.6000	-261.6000	-261.6000
3.2	-314.9000	-277.7000	-277.7000	-277.7000
3.3	-336.8000	-294.3000	-294.3000	-294.3000
3.4	-359.5000	-311.4000	-311.4000	-311.4000
3.5	-382.9000	-329.0000	-329.0000	-329.0000
3.6	-407.0000	-347.1000	-347.1000	-347.1000
3.7	-431.8000	-365.7000	-365.7000	-365.7000
3.8	-457.3000	-384.8000	-384.8000	-384.8000
3.9	-483.5000	-404.4000	-404.4000	-404.4000
4.0	-510.3000	-424.5000	-424.5000	-424.5000

29,36 y 39 nuevos resultados CBR

# Potenciales de pozo de LJ y MO, MR

La experimentación numérica en este trabajo utiliza dos funciones de potencial de Van Der Waals que cumplen las propiedades de un pozo de potencial (Pardalos et al., 1994):  $LJ(d) = \frac{1}{d^{12}} - \frac{2}{d^6}$  [verde] Morse ( $\delta, d) = e^{\delta(1-d)}(e^{\delta(1-d)} - 2)$



Desarrollo de Taylor de segundo orden a la distancia optima 1

$$\begin{aligned} MR(1+h) &\approx -1 + 36h^2 \\ LJ(1+h) &\approx -1 + 36h^2 \\ MO(1+h) &\approx -1 + \frac{57.361}{2} h^2 \end{aligned}$$

MR(d)=Morse (6, d) [rojo] y MO(d) = Morse (5.3554, d) [azul] (ver Barrón, 2022b).

El potencial de un cúmulo de n partículas:

$$PT(C_n) = \min \sum_{1 \leq i < j \leq n} v_{ij}$$

donde  $v_{ij} = MR(r_{ij}), LJ(r_{ij}), MO(r_{ij})$

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

coordenadas de las partículas  $(x_k, y_k, z_k), k = 1, \dots, n.$

# Problema de optimización global de clústeres

$$PT(C_n) = \min \sum_{1 \leq i < j \leq n} v_{ij}$$

donde  $v_{ij} = MR(r_{ij}), LJ(r_{ij}), MO(r_{ij})$

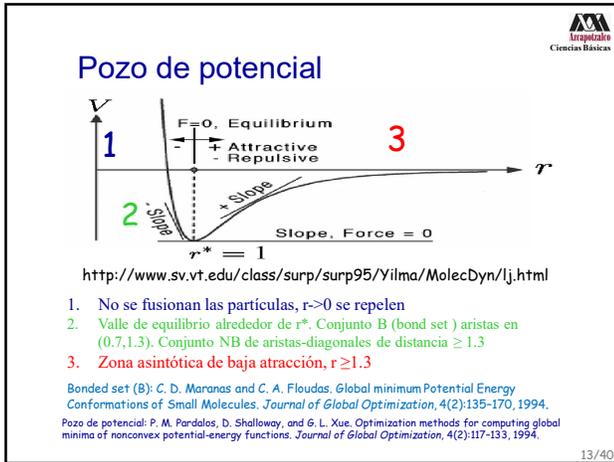
$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

n partículas de coordenadas  $(x_k, y_k, z_k), k = 1, \dots, n.$

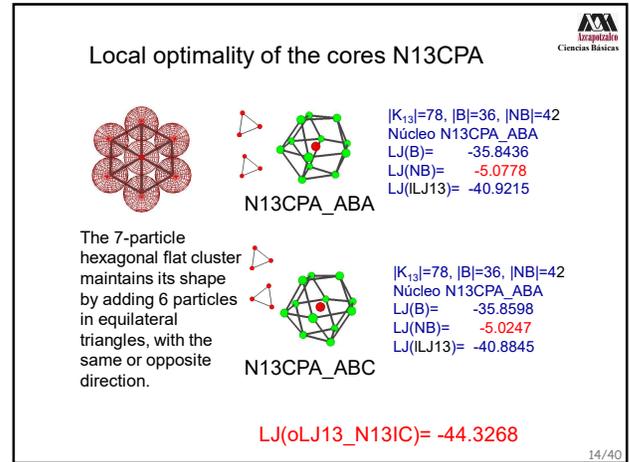
PT puede ser MR, LJ o MO

Note que el grafo completo  $K_n$  representa el clúster completo: sus vértices con todas las aristas de pares de partículas del clúster

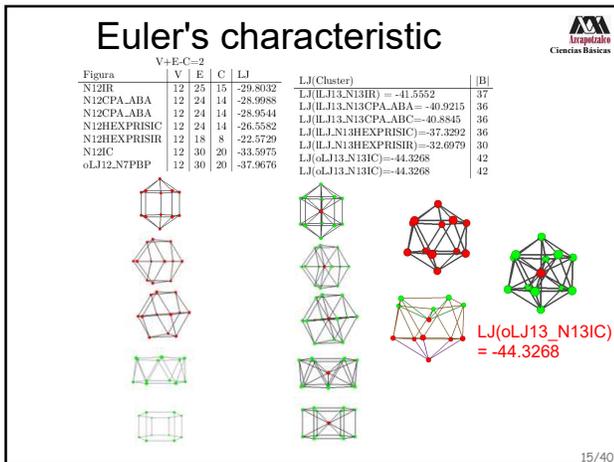
$IPN_n$  denota un clúster mínimo local de n partículas para los potenciales MR, LJ, MO. Con el prefijo o se denota el posible mínimo global.



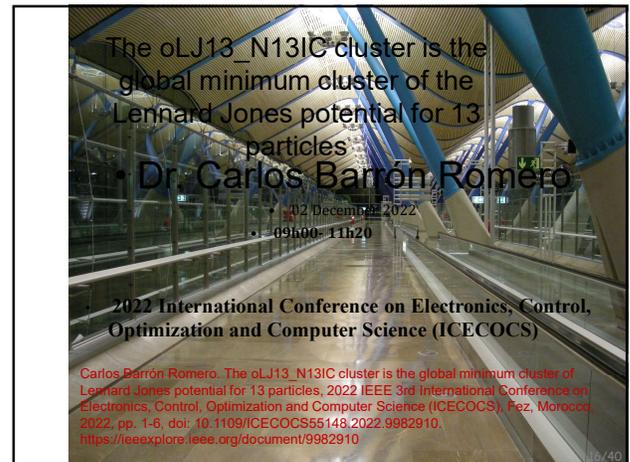
13



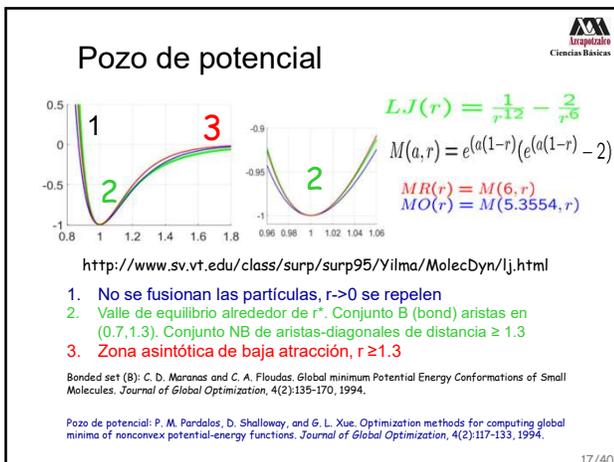
14



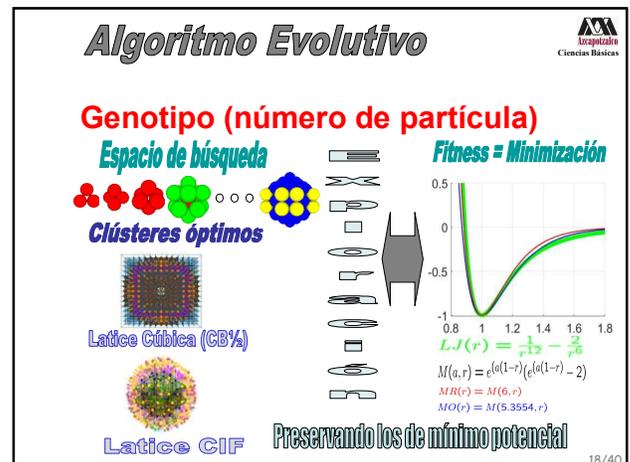
15



16



17



18

## Algoritmo evolutivo

**Fenotipo**

Cruza

Mutación

Peinado

Minimización

Selección del de mínimo potencial

Orientado a la geometría

**Genotipo**

Combinación del DNA de clústeres o de lattice

0,5,7,19,25,27,52,55,58,89,92,95,124

1, 11, 17,26,28,33,38,43,48,73,76,79, 100, 105,110,116,120,347

0, 5, 7, 19, 25, 27, 31,182, 279, 284,290, 292,295,304,314,323,332,342,348,740

0,5,7,19,25,27,52,55,58,89,92, 100, 105,110,116,120,347, 323,332,342,740

Minimización

Selección del de mínimo potencial

**+ EFICIENCIA**

19/40

19

## Minimización LBFGS

**Modelo de minimización cuadrático de memoria reducida:**

$$m_k(x) = f(x_k) + g_k^T(x - x_k) + 1/2(x - x_k)^T B_k(x - x_k)$$

donde  $x$  es el mínimo local,  $x_k$  es su aproximación,  $g_k$  gradiente,  $B_k$  es una aproximación limitada de la matriz del Hessiano de la función del problema.

**Aproximación de Taylor de 2do Orden**

$$LJ(x+h) = LJ(x) + \nabla LJ(x)h^T + 1/2h^T \nabla^2 LJ(x)h + o(h^3)$$

**Las soluciones cumplen:**

$$\nabla LJ(x^*) \approx 0 \quad \text{y} \quad LJ(x^*) \leq LJ(x^* + d)$$

donde  $\|d\| \ll 1$ .

J. L. Morales and J. Nocedal por algorithm 778: L-BFGS-B: Fortran subroutines for large-scale bound constrained optimization, 2011.

20/40

20

## Resultados (1)

### Aportación de B al PT

Conjunto B: Aristas de distancia en (0,7,1,3)

$$PT(IPT) = PT(B(IPT)) + PT(NB(IPT))$$

El potencial se descompone en B y NB

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{|B(OPT_n)|}{|A(OPT_n)|} \leq \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{12n}{(5)} = 0. \quad A \text{ es el total de aristas}$$

Es importante notar que

- B aporta el 70% de LJ, 83% de MO y 87% para MR
- Y |B| es cada vez más insignificante que el total de aristas CBR®

21/40

21

## Resultados (2)

### Conjetura resuelta

Todos lo buenos mínimos clústeres provienen de la lattice CB½ o de la lattice CIF

Lattice Cúbica (CB½)

**Minimización** →

← **Matching**

Lattice CIF

Todas las formas geométricas 3D de los buenos clústeres de mínimo potencial

Hay similitudes y diferencias entre los clústeres óptimos para MR, LJ y MO

Artículo en preparación: Geometría y transformaciones entre las lattices CB½ y CIF para los supuestos clústeres de mínimo potencial de Morse y LJ

22/40

22

## Resultados (3)

El cúmulo oLJ13\_N13IC es el cúmulo mínimo global del potencial de Lennard Jones para 13 partículas

Este es el primer resultado de optimalidad global para el potencial de Lennard Jones para  $n > 4$ .

Artículo aceptado en IEEE 3rd International Conference on Electronics, Control, Optimization and Computer Science (ICECOCS) Diciembre 1-2, 2022.

CIF es completo, no hay espacio para otras configuraciones

23/40

23

## Resultados (4)

### Diseño de Nanoestructuras: Nano-vehículos

ILJ627 con oLJ13\_N13IC

ILJ1526 con oLJ92\_N4T

ILJ3552 con oLJ38\_N00C

ILJ669 con oLJ35\_N13IC

ILJ3473 con oLJ39\_N7PBP

Dos artículos

24/40

24

Problema de conjuntos de mínimo potencial

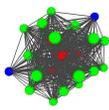
$$PT(C_n) = \min_{\text{todas las conf. de } n} \sum_{1 \leq i < j \leq n} v_{ij}$$

donde  $v_{ij} = V(r_{ij})$

$n$  elementos

Un grafo completo  $K_n$  representa al conjunto de  $n$  elementos, ya que sus aristas corresponden con todas las interacciones de pares de elementos que aportan al potencial.

Una estrategia es resolver los problemas creciendo o decreciendo el número de elementos  $2, 3, 4, \dots, n$ .



oLJ34,  $K_{34}$

25/40

25

### Características de los buenos clústeres

Las aristas o ligas (bonds) son una conexión directa entre dos vértices distintos.

La longitud de una arista es menor a  $r^* \sqrt{2}$  donde  $r^*$  es la longitud base ( $r^* = 1$  es la longitud óptima del pozo de potencial normalizado)

El conjunto de ligas (Bond set) proviene de Maranas, Floudas, Pardalos, Floudas, Xue 1994.

Por razones empíricas la longitud de las aristas (bonds) se acotó en el intervalo: (0.7, 1.3). Note que  $\sqrt{2} \approx 1.4142$

26/40

26

### Buen clúster mínimo local

Propiedades de clústeres de  $n$  partículas ( $n \geq 4$ ):

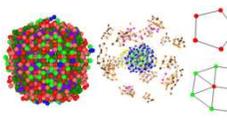
- $G(IPT_n, B(IPT_n))$  es un subgrafo conexo de  $K_n$ , i.e., los vértices de  $B(IPT_n)$  son todos los vértices de  $IPT_n$
- $G(IPT_n, B(IPT_n))$ ,  $3 \leq \text{grado}(\text{vértices}) \leq 12$
- Punto estacionario bajo la función argumento de la minimización:  $IPT_n = \arg \text{MinPT}(IPT_n)$

**Malos clústeres**

No tienen estructura definida  
Los vértices de  $B(IPT_n)$  no son todos los vértices de  $IPT_n$

Los grupos son grupos de partículas en el valle de equilibrio que están distantes de otros vecinos, o sea no interaccionan y no desaparecen por estar ligados fuertemente entre ellos

Potencial "grande", con nula posibilidad de ser mínimo global



27/40

27

### Geometría

Grafo  $G=(V,A)$  donde  $V$  es un conjunto finito de vértices (puntos  $(x_i, y_i, z_i)$  en 3D) y  $A$  es un conjunto de ligas entre vértices.

Una cara ( $C$ ) en 3D es una superficie de al menos 3 vértices coplanares.

Los buenos clústeres cumplen  $(V,B)$ :  $B \subset A$  cuyas aristas tienen longitud en (0.7, 1.3).

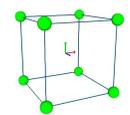
**Grafo en 3D que cumple la ecuación característica de Euler que relaciona la cardinalidad de los vértices, caras y aristas:**

$$V + C = A + 2$$

Cubo:  $V=8, C=6, A=12$

No se consideran subdivisiones de caras

$V + C = A + 2$   
 $1 = 1$   
 $1 + 2 = 3$



28/40

28

### Núcleos para clasificación automática

Nucleus	Figure	Nucleus	Figure	Nucleus	Figure	Nucleus	Figure
NIT Tetrahedron		NSQP Quadrangular Pyramid		NHBPBP Pentagonal BB Prism		NHPPCP Pentagonal IC Prism	
NBT B-Tetrahedron		NSTS Triangular Star		NIBR Pentagonal Prism		NIBC Icosahedron with central vacancy	
NOC Octahedron		NTP Triangular Prism		NIBR Pentagonal Prism		NIBC Icosahedron with central vacancy	
NCP Cubo		NTPB Triangular B-Prism		NICPA close-packed-ABA (hcp)		NICPA close-packed-ABC (fcc)	

29/40

29

### Familias de clústeres por su núcleo

Ratio( $r$ ) or level	0	1	2	3	4	5	6	7	8
IC: $(1/3)(2r+1)(5r+5r^2+3)$ , $r \geq 0$	1	13	55	147	309	561	923	1415	2057
FC: $(1/3)(-19r+15r^2+10r^3+33)$ , $r \geq 1$	1	13	45	127	279	521	873	1355	1987
IF: $(1/3)(r+15r^2+20r^3+3)$ , $r \geq 0$	1	13	75	227	509	961	1623	2605	3737
NIT: $\frac{10}{3}r^3 + 10r^2 + \frac{20}{3}r + 4$	4	28	92	216	420	724	1148	1712	2436
NBT: $\frac{10}{3}r^3 + 11r^2 + \frac{20}{3}r + 5$	5	32	101	232	445	760	1197	1776	2517
NGOC: $\frac{1}{3}(10r+9)(r+1)(r+2)$	6	38	116	260	490	826	1288	1896	2670
NTPB: $\frac{10}{3}r^3 + \frac{20}{3}r^2 + \frac{20}{3}r + 7$	7	39	116	258	485	817	1274	1876	2643
CB $\frac{1}{2}$ : $(4r+1)^2$ , $r \geq 0$	1	125	729	2167	4913	9261	15625	24389	35937

Table 2. Comparison of the number of particles for clusters with ratio  $r$  for the IC lattice, FC lattice (the complete clusters IC and FC correspond to the magic numbers, see [18, 42, 21]), IF (IC+FC) lattice, NIT lattice, NBT lattice, NTPB lattice, and CB lattice.

30/40

30

## Ventajas de la geometría

- Identificación
- Comparación
- Clasificación

a) Overlying oMR39 (solid) and oMR37 (wire frame).  
b) Particle difference between oMR37 and oMR39.

31/40

31

## Pozos de potencial

$LJ(r) = \frac{1}{r^{12}} - \frac{2}{r^6}$   
 $M(a, r) = e^{(a(1-r))} (e^{a(1-r)} - 2)$   
 $MR(r) = M(6, r)$   
 $MO(r) = M(5.3554, r)$   
 $CM(r) = M(14, r)$

Minimización  
Matching

Redes Cúbica (CB)  
Los posibles óptimos de CM viven en CB<sup>1/2</sup>.  
¿No se ha verificado para CIF aún?

32/27

32

## Histograma por núcleos de los posibles cústeres mínimos globales

MR 14%, LJ 14%, MO 20%  
MR 86%, LJ 86%, MO 80%

MR (rojo)  
LJ (verde)  
MO (azul)

N4T, N5BT, N6OC, N7PBP, N13IR, N12IC, N13IC

Las formas pentagonales (N7PBP, N13IR, N12IC y N13IC) son importantes y coinciden con la abundancia de los compuestos metálicos

33/40

33

## Histograma por núcleos de los pozos de potencial: LJ, MR, MO, CM

N4T, N5BT, N6OC, N7PBP, N13IR, N12IC, N13IC, N13CP

Las formas pentagonales (N7PBP, N13IR, N12IC y N13IC) son importantes  
Con CM aparecen los N6OC y los N13CP

34/40

34

## Cambios de núcleo LJ(206), MR(173), MO(290), CM(96)

N13CP, N13IC, N12IC, N13IR, N7PBP, N6OC, N5BT, N4T

35/40

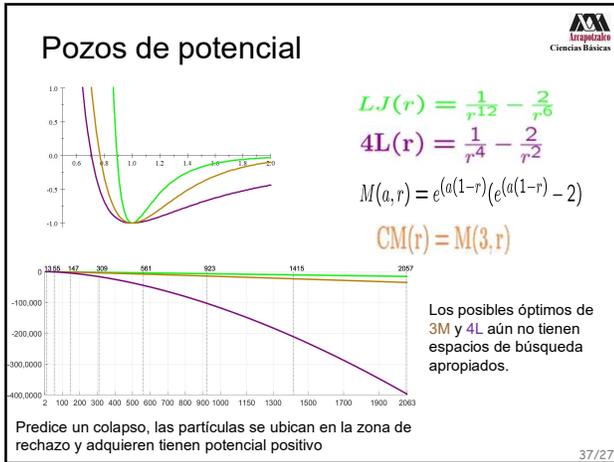
35

## Posibles óptimos globales: LJ, MR, MO, CM

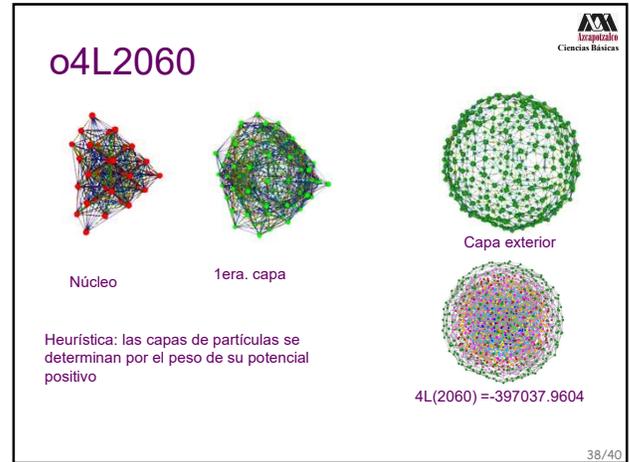
oCM2062 N13IR  
oCM2063 N7PBP

36/40

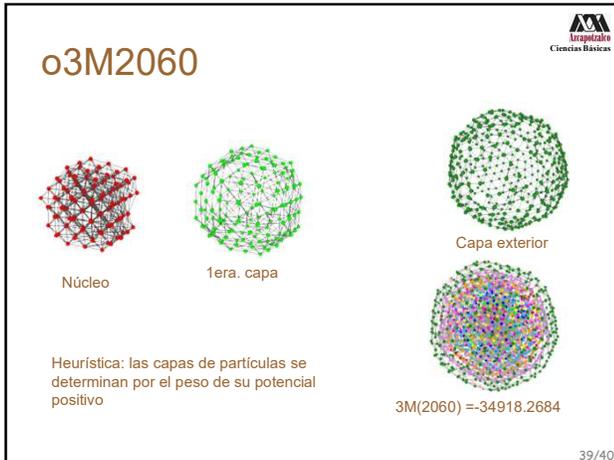
36



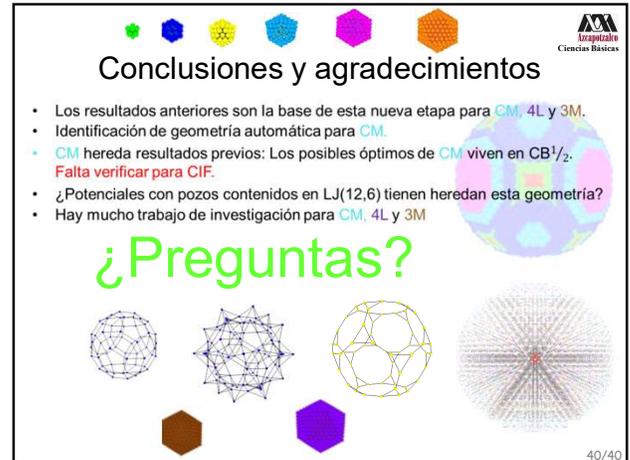
37



38



39



40