

Título em Português:	Investigação dos Mecanismos de Estabilidade de Nanoligas de 8 Átomos Combinando DFT e Machine Learning
Título em Inglês:	Investigation of the Stability Mechanisms of 8-atom Nanoalloys Combining DFT and Machine Learning
Autor:	Felipe Orlando Moraes
Instituição:	Universidade de São Paulo
Unidade:	Instituto de Física de São Carlos
Orientador:	Juarez Lopes Ferreira da Silva
Área de Pesquisa / SubÁrea:	Física Atômica e Molecular
Agência Financiadora:	FUSP - Fundação Universidade de São Paulo

Investigação dos Mecanismos de Estabilidade de Nanoligas de 8 Átomos Combinando DFT e Machine Learning

Felipe Orlando Morais

Karla F. Andriani

Juarez L. F. da Silva

Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP)

e-mail: felipeom@usp.br

Objetivos

Desenvolver uma metodologia combinada com técnicas de Machine Learning para estudo de nanoligas A_nB_{8-n} ($A, B = \text{Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Ga}$ e $n = 0, 2, 4, 6, 8$) usando Teoria do Funcional da Densidade (DFT-PBE) para determinar suas propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas, e a partir disto definir quais são os mecanismos de estabilidade desses sistemas através de uma análise de correlação de Spearman entre as propriedades calculadas e a energia total.

Métodos e Procedimentos

Configurações iniciais para os sistemas de interesse foram geradas a partir de 10 geometrias de clusters puros dos elementos acima mencionadas provenientes de um estudo anterior do grupo,[1] e nessas geometrias “congeladas” foram realizadas todas as permutações possíveis de átomos nas composições de interesse (*homotops*). Tendo em vista que foram geradas muitas estruturas ($\approx 26 \times 10^3$) e que cálculos de DFT são custosos, 10% de estruturas representativas entre cada composição foram selecionadas pelo algoritmo de clusterização *k-means*, representando as moléculas por meio dos autovalores de sua respectiva Matriz de Coulomb, um descritor molecular invariante à

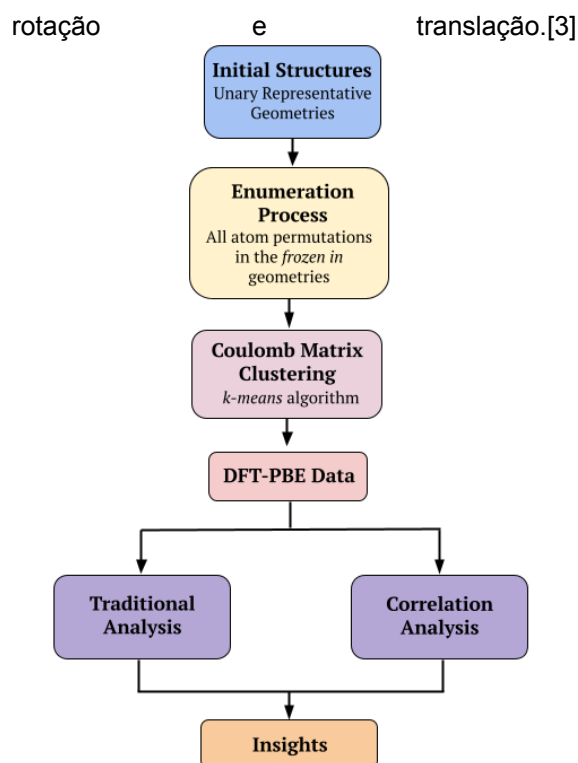


Figura 1: Fluxograma da metodologia empregada.

Para os cálculos de DFT, foi utilizado o pacote all-electron full-potential FHI-aims,[2] o qual resolve as equações de Kohn-Sham expandindo os orbitais de KS em bases localizadas centradas dos átomos (NAOs), e para o funcional de troca e correlação foi usada a aproximação proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE). Após os cálculos de DFT, as propriedades obtidas para todas estruturas

foram featurizadas e submetidas à análises de correlação de Spearman versus energia total para identificar os principais fatores de estabilidade de cada composição. A Figura 1 ilustra as etapas empregadas neste trabalho.

Resultados

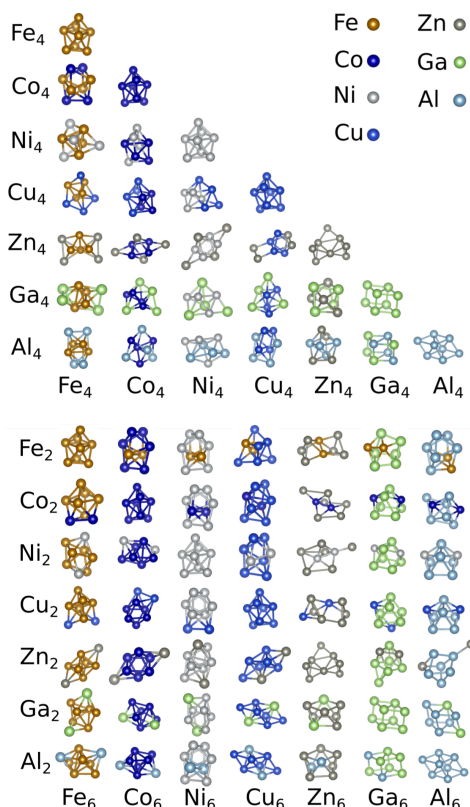


Figura 2: Estruturas de menor de energia para as composições investigadas

Usando a metodologia proposta para a geração de estruturas foi possível otimizar a realização dos cálculos de DFT, isso pois ao fim foram submetidas cerca de 2600 estruturas no total (28 e 70 para as composições A_2B_6/A_6B_2 e A_4B_4 , respectivamente) de modo que todas as configurações eram suficientemente diferentes entre si, resultando em estados não degenerados em energia, fazendo com que não fossem feitos cálculos desnecessários para estruturas muito similares. As estruturas de menor energia para cada composição estão ilustradas na Figura 2.

Com base nas análises de correlação de Spearman, a estabilidade energética dos

clusters binários em geral aumenta com a separação energética entre os orbitais HOMO – LUMO, a qual pode ser considerada como um descritor global. Além disso, reduzindo os valores de momento magnético total aumentam a estabilidade para clusters binários sem as espécies *Fe*, *Co* e *Ni*, enquanto os clusters *FeB*, *CoB* e *NiB* aumentam sua estabilidade energética com uma diminuição no raio do cluster, respectivamente, ou seja, possuem uma preferência energética para estruturas compactas.

Conclusões

A metodologia utilizada empregando o algoritmo de clusterização *k-means* foi eficiente e reduziu o custo computacional para investigar os mecanismos de estabilidade de clusters atômicos binários de 8 átomos, e pode ser estendida para sistemas maiores após algumas adaptações. De acordo com a análise de correlação de Spearman, o aumento do gap energético HOMO-LUMO pode ser considerado um descritor global para estabilidade, enquanto propriedades tipicamente estudadas, e.g. número de coordenação, distâncias de ligação, parâmetro de ordem química, etc não foram bons descritores para explicar a estabilidade desses sistemas.

Referências Bibliográficas

- [1] Chaves, A.; Piotrowski, M.; Da Silva, J. L. F.; Evolution of the structural, energetic, and electronic properties of the 3d, 4d, and 5d transition-metal clusters (30 TM_n systems for $n = 2-15$): a density functional theory investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 15484-15502.
- [2] Blum, V.; Gehrke, R.; Hanke, F.; Havu, P.; Havu, V.; Ren, X.; Reuter, K.; Scheffler, M. Ab initio Molecular Simulations With Numeric Atom-Centered Orbitals. *Comput. Phys. Commun.* **2009**, 180, 2175-2196.
- [3] Morais, F.; Andriani, K.; Da Silva, J. L. F.; Investigation of the Stability Mechanisms of Eight-Atom Binary Metal Clusters Using DFT Calculations and k-means Clustering Algorithm. *J. Chem. Inf. Model.* **2021**, 61, 3411-3420.

Investigation of the Stability Mechanisms of 8-atom Nanoalloys Combining DFT and Machine Learning

Felipe Orlando Morais

Karla F. Andriani

Juarez L. F. da Silva

São Carlos Institute of Physics (IFSC/USP)

e-mail: felipeom@usp.br

Objectives

We aim to develop a methodology using Machine Learning techniques to study A_nB_{8-n} nanoalloys ($A, B = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Ga$ and $n = 0, 2, 4, 6, 8$) using Density Functional Theory (DFT-PBE) to determine their structural, electronic and energetic properties, and from this unveil the stability mechanisms of these systems from a Spearman correlation analysis of the calculated properties and their total energy.

Materials and Methods

Initial configurations for the systems of interest were generated from 10 unary clusters geometries of the aforementioned elements obtained from a previous study of our group,[1] and on these frozen in geometries were performed all possible atom permutations in the compositions of interest (homotops). Considering that many structures were generated (26103) and that DFT calculations are costly, 10% of representative structures within each composition were selected by the *k-means* clustering algorithm, representing the molecules by the eigenvalues of their respective Coulomb Matrix, a molecular descriptor invariant to rotation and

translation.[3]

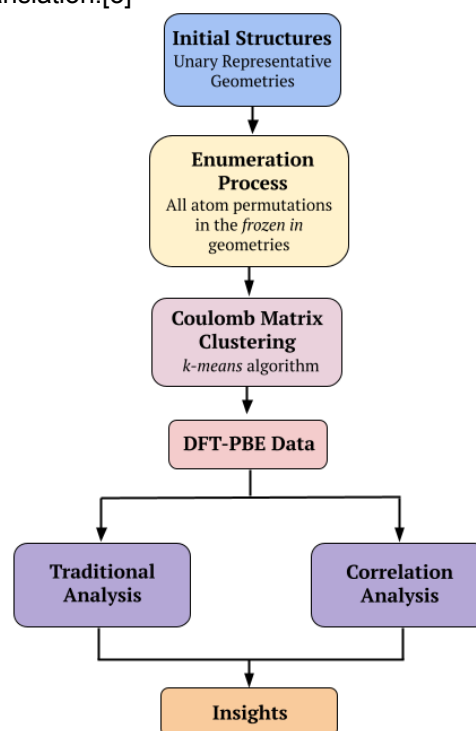


Figure 1: Flowchart of the methodology used.

For the DFT calculations, the all-electron full-potential FHI-aims package was employed,[2] which solves the Kohn-Sham equations by expanding the KS orbitals in localized basis centered on the atoms (NAOs), and for the exchange and correlation functional, the approximation proposed by Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) was used. After the DFT calculations, the properties obtained for all

structures were featurized and underwent a Spearman correlation analysis versus the total energy to identify the main stability factors of each composition. Figure 1 illustrates the main steps of this work.

Results

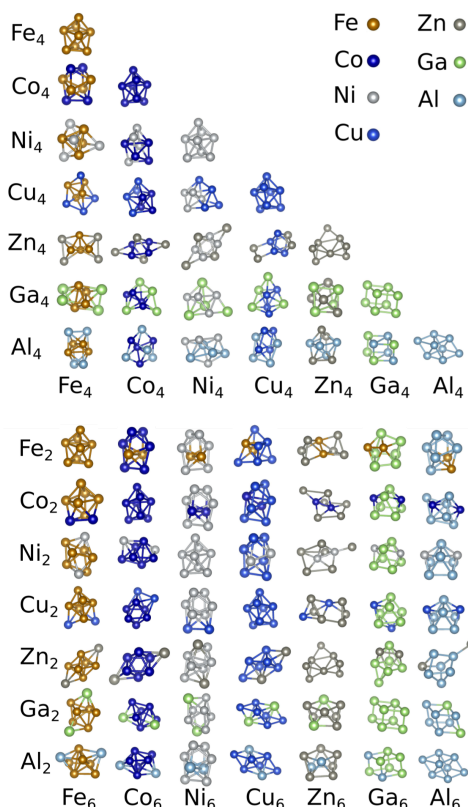


Figure 2: Lowest energy structures for the investigated compositions.

Using the proposed methodology for the generation of structures, it was possible to optimize the performance of the DFT investigation, since in the end about 2600 structures were submitted to DFT calculations (28 and 70 for the A_2B_6/A_6B_2 and A_4B_4 compositions, respectively) so that all the calculated configurations were sufficiently different from each other, resulting in non-degenerate energy states, meaning that unnecessary calculations were not performed for very similar structures. The lowest energy structures for each composition are illustrated in Figure 2.

Based on Spearman correlation analyses, the energetic stability of binary clusters generally increases with the energetic separation between the HOMO–LUMO orbitals, which can be considered as a global descriptor. Furthermore, reducing the total magnetic moment value increases the stability for binary clusters without *Fe*, *Co* and *Ni* species, while the *FeB*, *CoB* and *NiB* clusters increase their energetic stability with a decrease in the cluster radius, respectively, *i.e.*, have an energetic preference for compact structures.

Conclusions

The proposed methodology using the *k-means* clustering algorithm was efficient and reduced the computational cost to investigate the stability mechanisms of 8-atom binary atomic clusters, and it can be extended to larger systems after some adaptations. According to the Spearman correlation analysis, the increase in the HOMO-LUMO energy gap can be considered a global descriptor for stability of the systems herein investigated, while typically studied properties, *e.g.* coordination number, bonding distances, chemical order parameter, etc. were not good descriptors to explain the stability of these systems.

References

- [1] Chaves, A.; Piotrowski, M.; Da Silva, J. L. F.; Evolution of the structural, energetic, and electronic properties of the $3d$, $4d$, and $5d$ transition-metal clusters ($30 TM_n$ systems for $n = 2-15$): a density functional theory investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 15484-15502.
- [2] Blum, V.; Gehrke, R.; Hanke, F.; Havu, P.; Havu, V.; Ren, X.; Reuter, K.; Scheffler, M. Ab initio Molecular Simulations With Numeric Atom-Centered Orbitals. *Comput. Phys. Commun.* **2009**, 180, 2175–2196.
- [3] Morais, F.; Andriani, K.; Da Silva, J. L. F.; Investigation of the Stability Mechanisms of Eight-Atom Binary Metal Clusters Using DFT Calculations and k-means Clustering Algorithm. *J. Chem. Inf. Model.* **2021**, 61, 3411-3420.