

Nuevas nanoestructuras de mínimo potencial de Lennard Jones y Morse

Barrón Romero Carlos

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Colonia Nueva El Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: cbarron@azc.uam.mx

ORCID :0000-0003-2435-6645

Recibido:

05/mayo/2023

Aceptado:

23/septiembre/2023

Palabras clave:

Química de materiales,
Nanoquímica,
Dinámica molecular

Keywords:

Materials chemistry,
Nanochemistry,
Molecular dynamic

RESUMEN

El diseño molecular y el estudio de las nanoestructuras por Química Computacional, por ejemplo, bajo un mínimo potencial de tipo Van Der Waals, como lo son los potenciales de Morse y Lennard Jones es una forma de modelar y predecir nuevas estructuras de nano moléculas de partículas complementaria a las costosas investigaciones experimentales. Este trabajo presenta novedosas nanoestructuras estables a pequeños cambios de potencial, denominados nano vehículos que posiblemente se pueden crear experimentalmente. Los nano vehículos predichos son estables por ser de mínimo potencial y consisten de una envoltura de capas de partículas capaces de contener en su centro de masa a distintos, centrados y separados núcleos de pocas partículas. La estabilidad a variaciones de potencial se comprueba mediante una novedosa comparación entre potenciales de Morse similares al potencial de Lennard Jones. Los resultados muestran las novedosas formas geométricas que se obtienen entre distintas capas de envolturas y distintos tipos de núcleo, incluyendo nanoestructuras de una capa esférica con núcleo vacío, similares a los fullerenos.

ABSTRACT

Molecular design and the study of nanostructures by Computational Chemistry, for example, under a minimal Van Der Waals-type potential, such as the Morse and Lennard Jones potentials, is a way of modeling and predicting new structures of nano molecules of complementary particles. to costly experimental research. This work presents novel nanostructures stable to small potential changes, called nano vehicles that can possibly be created experimentally. The predicted nano vehicles are stable because they are potential minimum and consist of an envelope of layers of particles capable of containing different, centered, and separated cores of few particles in their center of mass. Stability to potential variations is verified by a novel comparison between Morse potentials like the Lennard Jones potential. The results depict the novel geometric shapes that are obtained between different shell layers and different cores, including nanostructures of one spherical shell with an empty core, similar to fullerenes.

Introducción

“Richard Feynman (1919-1988) fue un físico al que se le considera el primer teórico de la nanotecnología” (Gonzalo y Rodrigo, 2020). La Química Computacional ha predicho y permitido crear nuevos nano materiales como los famosos fullerenos y su importancia es trascendental para el desarrollo de los países. La parte experimental es extremadamente costosa, sin embargo, México contribuye con aportaciones de simulaciones que pueden orientar la creación de nuevas nano estructuras. Trabajos previos del autor han ayudado al encuentro de los núcleos icosaédricos con ausencia de partícula central (aquí se nombra N12IC) reportados en nanomateriales de oro (Saho, et al., 2004b) y en los clústeres de sodio que coinciden con la secuencia de números mágicos (Haberland et al., 2005). Impresionantes lo que se reporta en la revista *Nature* sobre el diseño de cuasi cristales icosaédricos reales (Noya et al., 2021) y las aplicaciones computacionales con moléculas reales (Niroomand, Wales, et al., 2023).

De los potenciales de Morse y Lennard Jones y sus clústeres de mínimo potencial existe una amplia literatura (Hartke, 2002; Morse, 1929; Hoare y McInnes, 1983; Northby, 1987; Gómez y Barrón, 1991; Maier et al., 1992; Maranas y Floudas, 1994; Deaven y Ho, 1995; Barrón et al., 1997; Leary, 1997; Wales y Doye, 1997; Doye, 1998; Doye, et al. 1999; 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; Jiang et al., 2003; 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, 2022a, 2022b, Kiessling 2023, Niroomand et al. 2023). Se ha demostrado que los potenciales de Morse y Lennard Jones tienen un gran poder predictivo para ayudar a las investigaciones experimentales en la creación de nuevas formas geométricas de nanomateriales. Los clústeres de los potenciales de Lennard Jones y Morse han sido usados como modelos predictivos (ver *Cambridge Cluster Database* (CCD), Wales et al., 1995).

En este trabajo se presentan dos tipos de nano estructuras: de una capa o lamina esférica o de dos o más capas esféricas con un núcleo. Los casos de una capa o lamina esférica pueden tener puntas o no. Estas estructuras de una capa constan de una envoltura esférica que es una lámina de partículas, similares a los fullerenos de base carbono descubiertos en 1985 por Richard Smalley, Robert Curl y Harlod Kroto (Gonzalo y Rodrigo, 2020).

Las nano estructuras, que presentamos por primera vez, como nano vehículos se forman de envolturas esféricas de dos o más capas de radio mayor a uno en cuyo centro se coloca un núcleo (un clúster de pocas partículas).

El objetivo del trabajo es presentar las formas geométricas de nano estructuras estables, i.e., dada una nano estructura se le aplica una prueba de estabilidad que consiste en minimizar las nano estructuras con tres potenciales similares para estudiar si su estructura geométrica resiste a los cambios preservando su forma para considerarla estable, o bien cambia o se colapsa y por tanto se le considera inestable. Mayores detalles de la interpretación de estabilidad se dan en la Metodología.

Metodología

La experimentación numérica en este trabajo utiliza dos funciones de potencial de Van Der Waals que cumplen las propiedades de un pozo potencial a pares (Pardalos et al., 1994):

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

donde d es la distancia entre partículas. La selección del parámetro de Morse es para tener dos aproximaciones cercanas al potencial de Lennard Jones, $MR(d)=\text{Morse}(6, d)$ y $MO(d) = \text{Morse}(5.3554, d)$ (ver Barrón, 2022b).

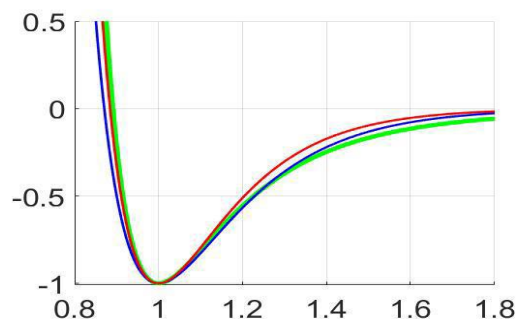


Figura 1. Potenciales de MR (rojo), LJ (verde) y MO (azul).

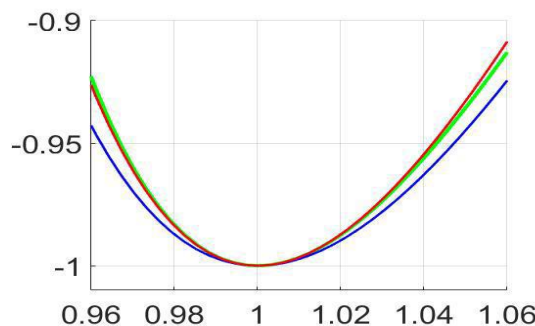


Figura 2. Valle de atracción de los potenciales de MR (rojo, angosto), LJ (verde, referencia) y MO (azul, ancho).

Por medio de un desarrollo de Taylor de segundo orden alrededor de la distancia optima 1, las funciones de potencial de LJ, MR y MO satisfacen:

$$LJ(1+h) \approx -1 + 36h^2, \quad MR(1+h) \approx -1 + 36h^2 \quad \text{y} \\ MO(1+h) \approx -1 + \frac{57.361}{2}h^2$$

donde h es un valor pequeño. Tal propiedad indica que las partículas están fuertemente ligadas alrededor de la distancia optima 1 y junto con la baja fuerza de las interacciones en la zona asintótica ($d > 1.4$) se predice la existencia de láminas de partículas con retícula alrededor de la distancia 1. Lo que da pie a la creación de envolturas sencillas de una capa esférica para radios pequeños (como los fullerenos) o de envolturas de varias capas esféricas, pero para radios mayores que brinden un mayor espacio interior.

En este trabajo se crearon dos tipos de envolturas: a) de una capa con su centro vacío y b) de más de dos capas esféricas. Las de dos o más capas, que tienen un espacio interior mayor, se les combino con un pequeño núcleo o cúmulo en su interior para crear las estructuras que se nombran nano vehículos.

Estabilidad

En este trabajo se postula que las nano estructuras forman una estructura estable cuando se cumplen las condiciones siguientes (ver figuras 1, 2 y 3):

- 1) Corresponden con mínimos locales de tres funciones de potencial similares.
- 2) No cambian su estructura con las variaciones de los potenciales de LJ, MR y MO al minimizar de uno a otro potencial.

Para la minimización local se usa el algoritmo de memoria limitada (L-BFGS-B) de la distribución libre en lenguaje FORTRAN que ofrecen (Morales y Nocedal, 2011). El inciso 1) se refiere a mantener las condiciones experimentales, como por ejemplo la refrigeración y la presión constantes de forma que la función de potencial permanece constante durante la refrigeración para buscar un estado de mínimo potencial (Haberland et al., 2005), i.e., la minimización sin cambiar la función de potencial. Mientras que el inciso 2) se refiere al cambio de las condiciones experimentales, por ejemplo, para transporte o almacenamiento con el fin verificar que la estructura no cambie por la variación de la función de potencial, i.e., corresponde a minimizar cambiando de una función de potencial a otra función de potencial (ver figura 3).

En este trabajo todas las estructuras, envolturas de una capa, núcleos y nano vehículos reportados fueron construidos mediante su información geométrica y luego minimizados por el algoritmo L-BFGS-B.

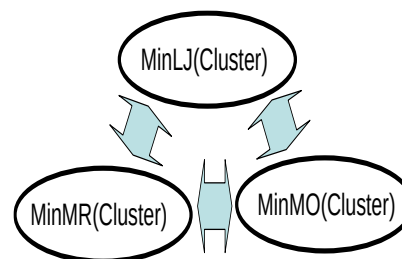


Figura 3. Estabilidad a los cambios de potencial significa minimizar un clúster con los diferentes potenciales sin que cambie su forma.

Diseño de los experimentos

Para las nanoestructuras de una sola capa esférica se consideraron formas geométricas de estrella y se transformaron quitando las puntas y secciones de partículas respecto del centro de masa. Para los nano vehículos, donde se requiere mayor espacio interior para albergar un núcleo, se construyeron envolturas esféricas multicapa que tuvieran suficiente espacio interior. Las simulaciones para determinar nano vehículos en este trabajo se basan en una selección de núcleos y de envolturas construidas a partir de la red cristalina basada en el icosaedro.

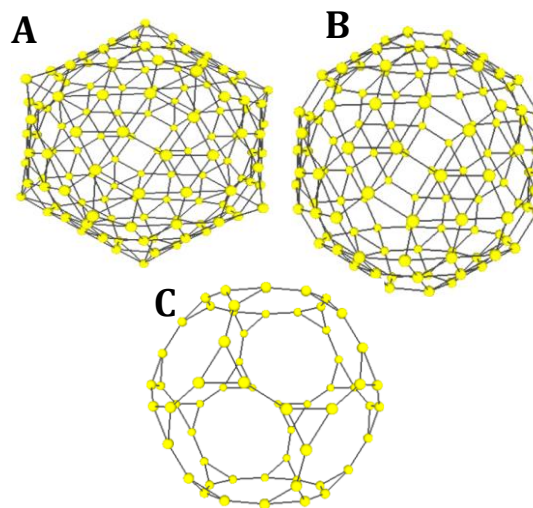


Figura 4. (A) Estrella de 132 partículas, E132 (estable). (B) Base de 120 partículas de E132 (inestable). (C) Base de 60 partículas de E132 (estable).

Envolturas de una capa

Las estructuras de una capa esférica que se presentan se caracterizan por ser construidas por su forma geométrica con puntas y se les nombran estrellas (E) y bases.

La figura 4. A) muestra la estrella 132, la figura 4. B) muestra la base 120 que se obtiene de 132 quitando sus 12 puntas y la figura 4. C) muestra la base de 60 de E132 que se obtiene de E132 quitando todas las partículas de las puntas de las formas hexagonales. La estrella de 90 partículas, E90 se muestra en la figura 5. A), removiendo sus 30 puntas se obtiene la base de 60 de E90 de la figura 5. B). Finalmente, se tiene la estrella de 32 partículas de la figura 6. F), quitando sus 12 puntas se obtiene la base de 20 partículas de E32 de la figura 6. E).

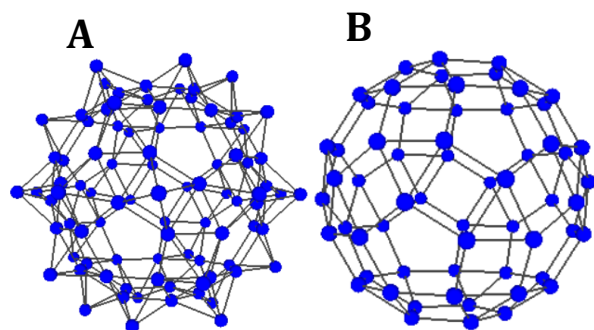


Figura 5. (A) Estrella de 90 partículas, E90 (estable). (B) Base de 60 partículas de E90 (estable).

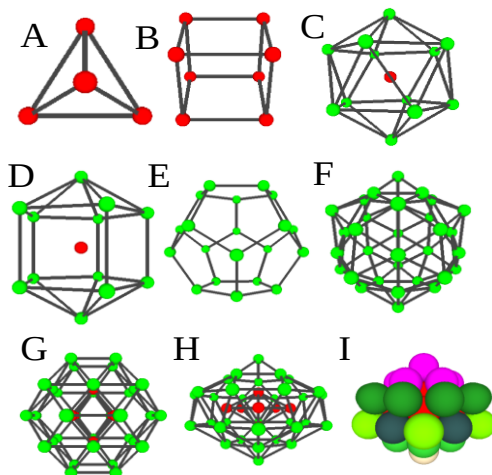


Figura 6. Núcleos (A) oLJ4 (oLJ4_N4T), (B) N8CB, (C) oLJ13 (oLJ13_N13IC), (D) N13IR, (E) N20BalP es la base 20 de E32 (Balón Pentagonal o dodecaedro), (F) E32 (Estrella Pentagonal), (G) oLJ38 (oLJ38_N6OC), (H) oLJ39 (oLJ39_N7PBP), (I) oLJ39_N7PBP con esferas de radio mínimo de interacción para orientación.

Núcleos

Los núcleos seleccionados se muestran en la figura 6. Todos son estables y son el tetraedro (oLJ4_N4T es el mayor clúster mínimo global por condiciones de optimalidad clásicas de primer y segundo orden), el cubo (N8CB), el icosaedro con partícula central (oLJ13_n13IC, ver Barrón, 2022a), prisma pentagonal con tapas de pirámides pentagonales (N13IR), el balón pentagonal de 20 partículas es un mínimo local (base 20 de E32), la estrella pentagonal de 32 partículas es un mínimo local (E32), el octaedro truncado cúbico centrado en las caras de 38 partículas (Doye et al. 1999) que es un posible óptimo global para LJ y MO, pero, no para MR (aquí lo denominamos oLJ38_N6OC) y el posible clúster mínimo global de núcleo bipyramide pentagonal (lo llamamos, oLJ39_N7PBP). La figura 3. I) muestra el posible clúster mínimo global de LJ para 39 partículas que se ha coloreado con esferas de la mitad del radio mínimo de interacción, de tal coloración se desprende la propiedad de que este núcleo es orientable, distingue las direcciones superior e inferior en la orientación que se muestra en la figura 3.I).

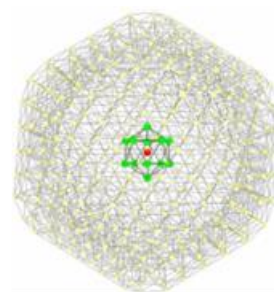


Figura 7. Nano vehículo estable de 627 partículas con oLJ13_N13IC al centro de la envoltura IC de 614 partículas.

Envolturas de dos o más capas

La lattice o red cristalina de Bravias IC minimizada que se usa en este trabajo para la construcción de las envolturas de varias capas (parte del icosaedro y se conoce como IC o N13IC, ya que se construye a partir de un icosaedro con una partícula de núcleo, figura 6 C). Las envolturas esféricas se construyeron geoméricamente de la red cristalina y seleccionando un gran número de vértices a partir de un centro apropiado. La selección se minimiza. Posteriormente se procede a quitar las capas interiores y a seleccionar capas exteriores para un radio apropiado o bien, se amplifican radialmente para aumentar su cavidad interior. Las envolturas de 614, 2654 y 3656 partículas se muestran en la figura 8. Un ejemplo de un nano vehículo estable de 627 partículas se muestra en la figura 7.

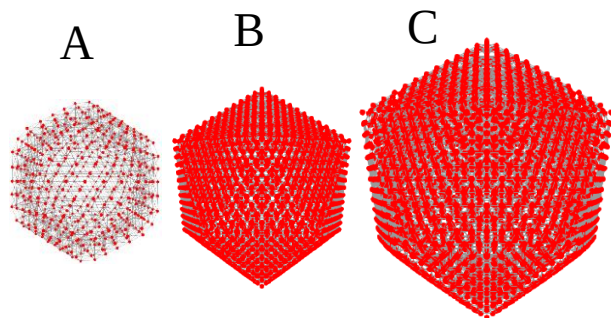


Figura 8. Envolturas de la latice IC de (A) 614, (B) 2654 y (C) 3656 partículas.

Resultados y discusión

Se tienen experimentos con la variedad de estructuras descritas en la sección anterior. Los espacios vacíos en todas las tablas indican que no se logró la minimización. El “No” en la columna estable indica que al minimizar con diferente función de potencial la nano estructura cambio.

Para las estructuras de una capa esférica, similares a los fullerenos, la tabla 1 muestra los resultados de estabilidad, donde la base de 120 partículas de E132 es inestable, mientras que las otras estructuras con puntas o sin ellas resultaron ser estables.

Tabla 1. Estructuras de una capa esferica sin nucleo, similares a los fullerenos (Ver figuras 4, 5, 6. F) y 6. E).

Envoltura	Estable	LJ	MO	MR
E132	Sí	-399.3575	-371.6575	-358.9896
Base 120 de E132	No	-333.5041		
Base 60 de E132	Sí	-96.8833	-92.0057	-91.0997
E90	Sí	-290.9168	-269.1197	-259.5776
Base 60 de E90	Sí	-151.7203	-140.7130	-134.6140
E32	Sí	-103.6834	-97.0624	-94.4149
N20BalP	Sí	-38.0113	-34.8914	-33.1627

Para las estructuras que combinan un núcleo y una envoltura de dos o más capas las tablas 2, 3 y 4 presentan los resultados.

La tabla 2 muestra los resultados de la envoltura IC de 614 partículas dada en la figura 8. A), que es la de menor espacio interior. Los nano vehículos inestables corresponden con los núcleos N8CB, N13IR, N20BalP, E32 y oLJ39.

La tabla 3 muestra los resultados de los nano vehículos de la combinación de la envoltura IC de 2654 partículas mostrada en la figura 8. B). Los nano vehículos inestables

corresponden con los núcleos N8CB, N13IR, N20BalP, E32 y oLJ39, y son los mismos de la tabla 2.

Para continuar la experimentación y buscar la estabilidad se construyó una envoltura de mayor espacio interior, la envoltura de 3656 partículas de tres capas esféricas que se muestra en la figura 8. C). La tabla 4 muestra que esta envoltura es satisfactoria para los núcleos: oLJ4, oLJ13, oLJ38 y oLJ39.

Tabla 2. Envoltura IC de 614 partículas (ver figura 8. A).

Núcleo	Estable	LJ	MO	MR
oLJ4	Sí	-3464.5573	-3161.5262	-3026.9701
N8CB	No		-3170.4340	-3035.1504
oLJ13	Sí	-3556.3735	-3198.8640	-3063.4143
N13IR	No		-3195.8978	-3060.3357
N20BalP	No			
E32	No			
oLJ38	Sí	-3647.0086	-3319.5074	-3178.5605
oLJ39	No			

Tabla 3. Envoltura IC de 2654 partículas (ver figura 8. B).

Núcleo	Estable	LJ	MO	MR
oLJ4	Sí	-14897.4997	-13621.0961	-13073.2003
N8CB	No	-14906.8185	-13629.9967	-13081.3791
oLJ13	Sí	-14935.9207	-13658.4138	-13109.6402
N13IR	No	-14933.1494		
N20BalP	No			
E32	No	-14995.5028		
oLJ38	Sí	-15065.8086	-13778.5051	-13224.6072
oLJ39	No		-13782.8512	-13230.6823

Tabla 4. Envoltura IC de 3656 partículas de tres capas esféricas. (ver figura 8. C).

Núcleo	Estable	LJ	MO	MR
oLJ4	Sí	-23633.1286	-21269.0737	-20043.5105
N8CB	No	-23642.4420	-21404.2870	-20051.6893
oLJ13	Sí	-23671.6276	-21306.3914	-20079.9503
N13IR	No	-23668.8567	-21303.4233	-20076.8712
N20BalP	No	-23665.4732	-21297.9651	-20070.6732
E32	No	-23731.4028	-21360.1361	-20131.9254
oLJ38	Sí	-23801.7583	-21426.4827	-20194.6398
oLJ39	Sí	-23807.8895	-21432.7285	-20200.9132

En la figura 9 se muestran nano vehículos estables de 2658 y 2667 partículas e inestables de 3664 y 3669 partículas. En la figura 10 se muestran los nano vehículos estables de 3694 y 3695 partículas, siendo los inestables los de 3676 y 3688 partículas.

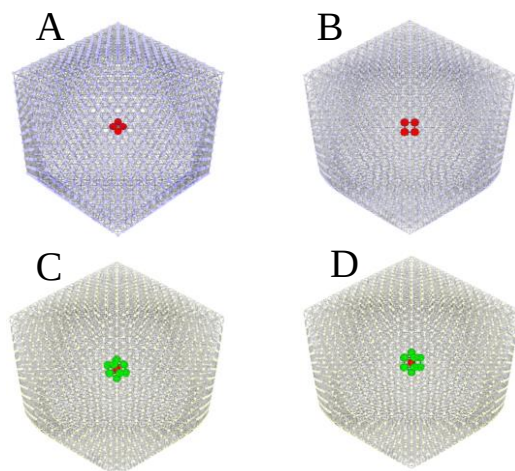


Figura 9. (A) Nano vehículo 2658 (estable) con oLJ4 en envoltura IC de 2654 partículas, (B) Nano vehículo 3664 (inestable) con N8CB en envoltura IC de 3656 partículas, (C) Nano vehículo 2667 (estable) con oLJ13 en envoltura IC de 2654 partículas, (D) Nano vehículo 3669 (inestable), N13IR en envoltura IC de 3656 partículas.

El último experimento combina una envoltura IC de 5 capas con 3434 partículas especialmente creada para contener el núcleo de 25 partículas dado en la figura 11. A). Este núcleo es un rombo octaedro de 24 partículas con partícula central. La figura 11. B) muestra el estable nano vehículo de 3459 partículas cuyos potenciales mínimos son $LJ = -8259.2572$, $MO = -7286.5215$ y $MR = -6230.2296$.

Para las envolturas de una capa, similares a los fullerenos, se encontró inestable la estructura de la base 120 partículas de E132.

Para las envolturas de varias capas, la envoltura de 614 partículas sin gran espacio interior es capaz de mantener estables los núcleos oLJ4, OLJ13 y oLJ38. Por su parte la envoltura de 2654 partículas mantiene las combinaciones estables con los mismos núcleos y la envoltura de 3656 partículas muestra estabilidad para los núcleos mencionados e incluye oLJ39. Los núcleos que, con las envolturas de 614, 2654 y 3656 partículas, no resultan en nano vehículos estables son N8CB, N13IR, N20BaIP y E32.

El nano vehículo de 3459 partículas resulto estable y tiene tres niveles de separación entre la partícula central, las capas del rombo octaedro y las capas de la envoltura de 3434 partículas.

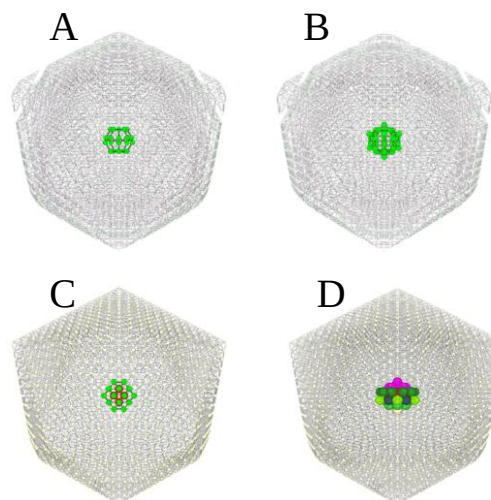


Figura 10. (A) Nano vehículo 3676 (inestable) con N20BaIP, (B) Nano vehículo 3688 (inestable) con E32, (C) Nano vehículo 3694 (estable) con oLJ38, (D) Nano vehículo 3695 (estable) con oLJ39 orientable. Todos estos dentro de la envoltura IC de tres capas esféricas de 3656 partículas.

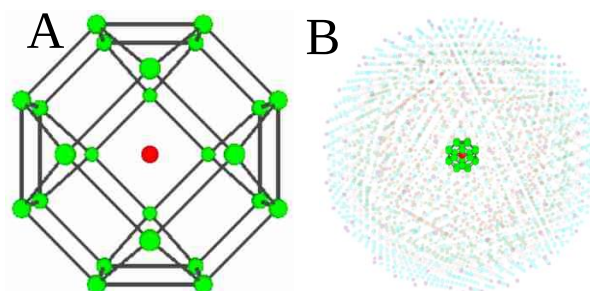


Figura 11. (A) Rombo octaedro con partícula central de 25 de partículas. (B) Nano vehículo 3459 (estable) que combina la envoltura especial IC de 3434 partículas (redondeada y escalada al radio 11.9) para contener en su centro al rombo octaedro con partícula central.

Conclusiones

En este trabajo las nano estructuras estables satisfacen:

- 1) Corresponden con mínimos locales de potencial.
- 2) No cambian su estructura con las variaciones de los potenciales de LJ, MR y MO al minimizar de uno a otro potencial (ver figuras 1, 2 y 3).

Donde 1) se refiere a mantener las condiciones experimentales, como por ejemplo la temperatura, la presión y otros parámetros experimentales constantes de forma que la función de potencial permanece constante durante la experimentación. Mientras que 2) se puede asociar con el cambio de las condiciones experimentales para transporte o almacenamiento y se pide para garantizar de que no cambie la estructura geométrica por las variaciones de las funciones de potencial de Lennard Jones y Morse o con las minimizaciones cruzadas entre ellos (ver figura 3).

Las simulaciones numéricas abren un camino para la creación experimental con moléculas reales de nano estructuras estables, desde los de una capa esférica con centro hueco (similares a los fullerenos, ver tabla 1) a los novedosos nano vehículos (ver tablas 2, 3 y 4). Inesperado, por la simetría que muestra la base 120 de E132 es que resulte inestable (ver figura 4. B), mientras que la base de 60 partículas de E132 con grandes huecos hexagonales es estable (ver figura 4. C). El nano vehículo de 3459 partículas (estable) abre la posibilidad de mayores sofisticaciones en el diseño de los nano vehículos.

No se logró estabilidad de envolturas de dos o más capas con mayor espacio interior para los nano vehículos con los núcleos N8CB, N13IR E32 y N20BaIP como se muestra en las tablas 2, 3 y 4. Una posible explicación es que los núcleos mencionados mantienen interacciones relevantes con la envoltura a pasar de la distancia de separación del núcleo a la envoltura y se estudiará la causa en una investigación posterior.

Todos los experimentos de este trabajo se realizaron en computadores personales con al menos 16 GB de memoria RAM y procesador Intel I7 que limitan los experimentos numéricos a no más de 30,000 partículas. Este trabajo es una investigación en progreso y aún habrá muchos experimentos para realizar. Estos resultados muestran novedosas formas geométricas que se obtienen entre distintas capas de envolturas y distintos tipos de núcleo que abren un abanico de posibilidades para el diseño experimental de nano estructuras estables en el futuro próximo.

Agradecimientos

A los anónimos revisores por sus valiosas sugerencias y observaciones. A los organizadores del XIV CIDIQ 2023 y al área de Álgebra, Geometría y Computación Científica.

Este trabajo corresponde con el proyecto de Investigación: Métodos Matemáticos y Computacionales para la Optimización de Cúmulos de Partículas bajo un pozo potencial a pares y Sistemas de Control sobre la Ecuación Semilineal Cúbica de Onda, de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la UAM, unidad Azcapotzalco (Clave: CB006-22, Acuerdo: 671.4.3.2.4).

Referencias

- Barrón-Romero, C. (2023). Optimal clusters. México. Recuperado el 1 de julio de 2023, de <https://academicos.azc.uam.mx/cbr/LennardJones.html>.
- Barrón-Romero, C. (2022a). The oLJ13_N13IC cluster is the global minimum cluster of Lennard Jones potential for 13 particles, 2022 IEEE 3rd International Conference on Electronics, Control, Optimization and Computer Science (ICECOCS), Fez, Morocco, 2022, pp. 1-6.
- Barrón-Romero, C. (2022b). Estudio de sensibilidad y crecimiento de Nanoestructuras bajo los potenciales de Morse y Lennard Jones, *Revista Tendencias en Docencia e Investigación Química 2022*, 508-515.
- Barrón-Romero, C. (2005). Minimum search space and efficient methods for structural cluster optimization. arXiv. EUA. Recuperado el 1 de julio de 2023, de <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.
- Beale, E. M. L. (1972). A derivation of conjugate-gradients. In Lootsma, F., editor, Numerical methods for nonlinear optimization. Academic Press.
- Byrd, R. H., Lu, P., Nocedal, J., y Zhu, C. (1995). A limited memory algorithm for bounds constrained optimization. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 16(5):1190-1208.
- Cai, W., Feng, Y., Shao, X., y Pan, Z. (2002a). Optimization of Lennard-Jones atomic clusters. *THEOCHEM*, 579:229-34.
- Cai, W., Jiang, H., y 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. y Ho, K. M. (1995). Molecular Geometry Optimization with a Genetic Algorithm. *Physical Review Letters*, 75(2):288-291.
- Dittner, M. y Hartke, B. (2016). Conquering the hard cases of Lennard-Jones clusters with simple recipes. *Computational and Theoretical Chemistry*.
- 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. y Wales, D. J. (1995). Magic numbers and growth sequences of small face-centered-cubic and decahedral clusters. *Chemical Physics Letters*, 247:339-347.
- Doye, J. P. K, Miller, M.A. y Wales, D. J. (1999). The double-funnel energy landscape of the 38-atom Lennard-Jones cluster. *The Journal of Chemical Physics*, 110(14): 6896--6906.
- Echt, O., Sattler, K. y Recknagel, E. Magic Numbers for Sphere Packings: Experimental Verification in Free Xenon Clusters. *Phys. Rev. Letters*, 47:1121, October 1981.
- Gómez, S. y Barrón-Romero, C. (1991). The Exponential Tunneling Method. Research Report 3(1), IIMAS-UNAM.
- Gonzalo Andrés López y Rodrigo Alonso Alcalde (2020). Materiales. Una historia sobre la evolución humana y los avances tecnológicos. Universidad de Burgos. España. Recuperado el 1 de julio de 2023, de E-book DOI: <https://doi.org/10.36443/9788416283965>.
- Haberland, H., Hippler, T., Donges, J., Kostko, O., Schmidt, M., y 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. y McInnes, J. A. (1983). Morphology and statistical statics of simple microclusters. *Advances in Physics*, 32(5):791-821.
- Huang, H. X., Pardalos, P. M., y 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., y 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.
- Kiessling, M. K.-H. (2023) Testing Lennard-Jones clusters for optimality. *The Journal of Chemical Physics*, 159(1):014301, 07.
- 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., y Xue, G. (1992). A discrete-continuous algorithm for molecular energy minimization. In Proceedings. Supercomputing '92. (Cat. No.92CH3216-9), 16-20 Nov. 1992, Proceedings. Supercomputing '92. (Cat. No.92CH3216-9), 778-786.
- Maranas, C. D. y Floudas, C. A. (1994). Global minimum Potential Energy Conformations of Small Molecules. *Journal of Global Optimization*, 4(2):135-170.
- Morales, J. L. y Nocedal, J. (2011). Remark on algorithm 778: L-BFGS-B: Fortran subroutines for large-scale bound constrained optimization. *ACM Transactions on Mathematical Software*, (7).
- Morse, P. M. (1929). Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Phys. Rev.*, 34:57-64.
- Niroomand, M. P. y Dicks, L. y Pyzer-Knapp, E. O. y Wales, D. J. (2023). Physics Inspired Approaches Towards Understanding Gaussian Processes. *ArXiv e-prints*, <https://arxiv.org/abs/2305.10748>, 2023.
- 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 y Doye, J. P. K. How to design an icosahedral quasicrystal through directional bonding, *Nature*, 596, August, 2021.
- Pardalos, P. M., Shalloway, D., y 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., y 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., 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., y Cai, W. (2005). Structural Transition from Icosahedra to Decahedra of Large Lennard-Jones Clusters. Personal Communication.
- Solov'yov, I. A., Solov'yov, A. V., y Greiner, W. (2003). Fusion process of Lennard-Jones clusters: global minima and magic numbers formation. ArXiv Physics e-prints, pages 1-47.
- Wales, D. J. y 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. The Cambridge Cluster Database, Lennard-Jones clusters. Inglaterra. Recuperado el 1 de julio de 2023, de <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. y Landman, U. (1998). Genetic Algorithms for Structural Cluster Optimization. *Journal of Physical Chemistry A*, 102(30):6129-6137.
- Xiang, Y., Cheng, L., Cai, W., y 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., y 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.