

**Mecánica clásica de la reacción  $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$  en una cavidad de Xe líquido**

**María Alejandra Castellanos Morales**

**UNIVERSIDAD ICESI**

**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES**

**QUÍMICA**

**Santiago de Cali**

**2017**

**Mecánica clásica de la reacción  $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$  en una cavidad de Xe líquido**

**María Alejandra Castellanos Morales**

**TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE PREGRADO EN  
QUÍMICA**

**Director:**

**Carlos Alberto Arango, PhD**

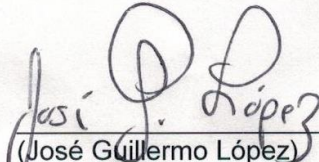
**Jefe de Departamento de Ciencias Químicas**

**Santiago de Cali**

**2017**



APROBADO POR:

  
\_\_\_\_\_  
(José Guillermo López)  
Evaluador

  
\_\_\_\_\_  
(Carlos Alberto Arango)  
Tutor del Proyecto

## **AGRADECIMIENTOS**

**La autora expresa sus agradecimientos a:**

La Universidad Icesi por financiar el proyecto y prestar sus instalaciones para el desarrollo del mismo.

El director del proyecto, Carlos A. Arango PhD por el apoyo, atención y asesoramiento recibidos, sin los cuales no habría sido posible desarrollar el presente trabajo.

## CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN.....	7
2	DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO.....	9
2.1	Planteamiento del problema de investigación.....	9
2.2	Marco teórico y estado del arte.....	11
2.2.1	Reacción del hidrógeno molecular.....	11
2.2.2	Funciones de energía potencial.....	11
2.2.3	Superficies de energía potencial.....	13
2.2.4	Métodos Ab initio y método del clúster acoplado.....	14
2.2.5	Ecuaciones de movimiento clásicas para un sistema de partículas...	15
2.2.6	Soluciones numéricas de ecuaciones diferenciales.....	16
2.2.7	Estados coherentes del oscilador armónico.....	18
2.2.8	Reacciones en cavidades.....	20
2.3	Objetivos.....	21
2.3.1	Objetivo general.....	21
2.3.2	Objetivos específicos.....	21
2.4	Metodología.....	22
2.5	Resultados.....	26
2.6	Discusión.....	37
2.7	Conclusiones.....	42
2.8	Recomendaciones.....	43
3	Bibliografía.....	44
4	ANEXOS.....	48

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Parámetros de Lennard-Jones empleados en el cálculo de potencial.....	23
<b>Tabla 2.</b> Parámetros de Morse empleados en el cálculo de potencial.....	24
<b>Tabla 3.</b> Parámetros optimizados en el cálculo y probabilidad de reacción final ...	34

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Curva de energía potencial de Morse contra la distancia de enlace, $l$ , para la molécula de $H_2$ . Los valores de los parámetros para $H_2$ son $D_e = 7.61 \times 10^{-19} \text{ J}$ , $\alpha M = 0.0193 \text{ pm}^{-1}$ y $r_m = 74.1 \text{ pm}$ . .....	13
<b>Figura 2.</b> Modelo de una dimensión empleado, que consiste en seis átomos de Xe limitados por un átomo de Xe rígido a cada lado (paredes rígidas), y dos átomos de H en medio de los átomos de Xe. La coordenada $x_0 = 0$ corresponde a la posición de la primera pared rígida y $D_{max}$ a la posición de la segunda pared. ....	22
<b>Figura 3.</b> Comparación de superficies de potencial obtenido con Gaussian (línea punteada) y Lennard-Jones (línea sólida).....	26
<b>Figura 4.</b> Diferencia en el comportamiento de oscilación para el segundo átomo de Xe, para diferentes valores de amortiguamiento. Se muestra una sola trayectoria escogida. ....	29
<b>Figura 5.</b> Determinación estadística del número de trayectorias adecuado. El cálculo de probabilidad para todas las trayectorias no incluye el término de amortiguamiento. ....	32
<b>Figura 6.</b> Optimización de las condiciones iniciales de los átomos de H. Se grafica la probabilidad de reacción contra valor de $k$ . La probabilidad de reacción disminuye con el aumento de la constante $k$ para el H, mientras la probabilidad no cambia con el valor de $k$ para el Xe (las curvas se sobreponen).....	33
<b>Figura 7.</b> Posición de todos los átomos de Xe y H del sistema, con respecto al tiempo, para una trayectoria seleccionada. ....	34
<b>Figura 8.</b> Momento para todos los átomos del sistema, con respecto al tiempo, para una trayectoria seleccionada. ....	35
<b>Figura 9.</b> Energía total para los átomos de hidrógeno, comparada con el mínimo de la curva de potencial de Morse ( $D_e$ ). ....	36

## LISTA DE ANEXOS

<b>ANEXO 1: CÓDIGO DEL PROGRAMA PRINCIPAL, rtl.for .....</b>	<b>48</b>
<b>ANEXO 2: CÓDIGO DE LA SUBROUTINA QUE INICIALIZA PARÁMETROS NECESARIOS PARA EL CÁLCULO, initializer.for .....</b>	<b>52</b>
<b>ANEXO 3: CÓDIGO DE LA SUBROUTINA QUE CONTIENE LAS ECUACIONES DE MOVIMIENTO, deriv.for .....</b>	<b>54</b>
<b>ANEXO 4: CÓDIGO DE LA SUBROUTINA QUE CALCULA LA SOLUCIÓN NUMÉRICA DE LAS ECUACIONES DE MOVIMIENTO, gear.for .....</b>	<b>57</b>



## RESUMEN

En las últimas décadas se ha estudiado el papel que juegan las cavidades en la catálisis y el control de reacciones químicas. El confinamiento de los átomos o moléculas reaccionantes en una cavidad o matriz, líquida, sólida o electrostática, permite tener control sobre dichas especies y propiciar interacciones que llevarán a una consecución posiblemente más rápida de la reacción. Por esto, el presente proyecto plantea la posibilidad de emplear matrices de xenón líquido para la catálisis y control de las reacciones químicas, mediante la obtención de un modelo computacional que permita estudiar el comportamiento energético y dinámico de la reacción de formación de hidrógeno molecular.

Para esto, se plantearon las ecuaciones de movimiento clásicas asociadas a un sistema de seis átomos de Xe y dos de hidrógeno, restringidos a una línea y limitados por dos paredes rígidas en los extremos del sistema. Mediante un análisis del hamiltoniano del sistema, se determinaron las ecuaciones diferenciales asociadas y, posteriormente, se empleó un programa en Fortran con el fin de encontrar las soluciones numéricas a dichas ecuaciones de movimiento, para un conjunto de valores iniciales que obedecen una función de distribución dada. Finalmente, un análisis de los resultados respecto al tiempo, permitió determinar el comportamiento energético y dinámico de los componentes del sistema, demostrándose que la reacción tuvo lugar. Se obtuvo una probabilidad del 12,68% en el tiempo y entre todas las trayectorias posibles, de que los hidrógenos no sobrepasaran el umbral de disociación del potencial de Morse, indicando la formación de un enlace temporalmente. Igualmente, se encontró que esta probabilidad de reacción disminuye, a medida que aumenta la desviación de los valores iniciales de momento de H con respecto a cero, es decir, existe una mayor probabilidad de reacción en átomos fríos.

De esta forma, se demostró la posibilidad de llevar a cabo la reacción de formación de hidrógeno molecular, al introducir los átomos dentro de una cavidad de Xe líquido frío, dado que, bajo las condiciones iniciales óptimas, la reacción se da con una probabilidad considerable. Asimismo, el análisis de los efectos en la probabilidad de la reacción permitió determinar las condiciones óptimas que se deben buscar en la cavidad, con el fin de obtener un porcentaje de reacción mayor. Sin embargo, aún es necesario buscar el modelado de sistemas más reales, en dos o tres dimensiones, y donde se estudie la interacción del sistema con los demás átomos de Xe que podrían encontrarse en un cristal. Esto abre las puertas para que, en un futuro, las reacciones en cavidades de este tipo puedan ser llevadas a la práctica, creando numerosas posibilidades para la catálisis y control de reacciones químicas de difícil consecución.

**Palabras clave:** Cavidad, catálisis, átomos fríos, mínimo de potencial.

## ABSTRACT

In recent decades, several studies have been carried out regarding the role played by cavities in the catalysis and control of chemical reactions. Confinement of reactant atoms and molecules in liquid, solid or electrostatic cavities or matrices, allows to have control over these species and promote interactions that may lead to a possibly faster achievement of the reaction. Therefore, this project aims to the possibility of using liquid xenon matrices for catalysis and control of chemical reactions, by obtaining a computer model to study the energetic and dynamic behavior of the reaction of formation of molecular hydrogen.

For this, the classic equations of motion associated with a system of six Xe and two hydrogen atoms, restricted within a line and limited by two rigid end walls, were proposed. Through a Hamiltonian analysis, the associated differential equations were determined and later numerically solved by a Fortran program, for a set of initial conditions obeying a given distribution function. Finally, an analysis of the results over time, allowed to determine the energy and dynamic behavior of the system components, showing that the reaction actually took place. A 12.68% probability in a given time and all possible paths, was obtained for Hydrogen atoms that didn't exceed the well depth of Morse potential, which implies a temporary formation of the bond. Similarly, it was found that this probability decreases with increasing deviation of the initial values of H momenta from zero, i.e. there is a greater likelihood for a cold atoms system reaction.

Thus, the possibility of carrying out the formation reaction of molecular hydrogen by introducing the atoms within a cavity of cold liquid Xe was demonstrated since, under the optimum conditions, the reaction occurs with a significant probability. Moreover, an analysis of the effects on the probability of the reaction allowed to determine the optimal conditions that the cavity should have, in order to obtain a higher percentage of reaction. Nevertheless, it is still necessary to propose more realistic model systems in two or three dimensions, and where the interaction with others Xe atoms, which might be found in crystal structures, is studied. This may lead to future prospects of cavity experimental reactions of this type, creating many possibilities for catalysis and control of chemical reactions difficult to achieve.

**Keywords:** Cavity, catalysis, cold atoms, potential well depth.

## 1 INTRODUCCIÓN

Debido al creciente interés, en los últimos años, de encontrar nuevas formas de catalizar reacciones químicas, principalmente en el área de síntesis química enfocada hacia la creación fármacos (Pignataro, 2012), el estudio de cavidades que puedan catalizar ciertas reacciones químicas ha cobrado importancia, dado que es sabido, por ejemplo, que la misma naturaleza emplea este método en las enzimas. Al igual que los sitios activos de las enzimas, existen otros tipos de cavidades que han sido empleadas. Las matrices cristalinas, por ejemplo, suelen ser usadas para tal fin dado que secuestran e inmovilizan óptimamente los precursores, intermediarios y los productos, facilitando la reacción en cuestión (Legrand, van der Lee, & Barboiu, 2010). También se han realizado estudios de catálisis en matrices líquidas (Karimi & Enders, 2006) y poliméricas (Tsonis, 1984), y además en cavidades de cargas electrostáticas (Carpenter, 2014). Por lo anterior, sería ideal emplear el potencial que tienen los distintos tipos de cavidades, para catalizar reacciones químicas y de controlar las mismas para obtener el producto deseado entre dos o más productos posibles (Carpenter, 2014).

Es por ello de gran importancia descubrir nuevos tipos de cavidades que permitan no solo obtener los productos deseados de forma más rápida y eficiente, sino también dirigir la reacción hacia un producto en particular, reduciendo la cantidad de subproductos indeseados. Esto nos lleva a otro tipo de cavidad que no ha sido investigada extensivamente hasta ahora, y son las cavidades compuestas por átomos de gases nobles. A pesar de que algunos estudios se han realizado acerca de las propiedades de las matrices de gases nobles, estos han sido principalmente en torno a su efecto en las propiedades espectroscópicas y ópticas de átomos o moléculas contenidos dentro de estas (Gruen, Gaudioso, McBeth, & Lerner, 1974; Pellow & Vala, 1989; Pellow & Vala, 1989; Harrison & Williamson, 2005). El presente proyecto investiga este tipo de cavidades, en donde la reacción en cuestión, en este caso la formación de hidrógeno molecular, es catalizada mediante la reducción de la energía de los átomos de hidrógeno dentro de la cavidad, hasta alcanzar la mínima energía para formar el enlace, por medio de la interacción de estos con los átomos de gas noble, en este caso Xe. Se busca, principalmente, estudiar el comportamiento energético y dinámico de la interacción entre los dos átomos de hidrógeno en la cavidad, desarrollando las ecuaciones de movimiento necesarias para describir el sistema y desarrollando un programa en Fortran para resolverlas numéricamente. El análisis de los resultados permitirá determinar si la reacción ocurrió en algún punto del tiempo analizado.

Para este proyecto, se escoge la reacción de formación de hidrógeno molecular debido su simplicidad. Para determinar la energía que caracterizará el sistema, es importante establecer el tipo de interacciones que se presentan en esta cavidad, para lo cual se deben establecer las funciones de energía potencial correspondientes. Para interacciones de tipo Van der Waals, como las presentadas en gases nobles, suelen emplearse potenciales de Lennard-Jones, mientras que

para estudiar el comportamiento de un enlace diatómico, como H-H, resulta más preciso el potencial de Morse. La energía potencial que presenta el sistema suele ser analizada por medio de superficies de energía potencial (PES). También es posible calcular potenciales para la interacción por medio de cálculos *ab initio*, para lo cual suele emplearse el programa Gaussian. Para la interacción Xe-H existen sólo algunas funciones base que el programa Gaussian permite emplear; uno de estos es el método del clúster asociado. Con el tipo de potencial definido, se plantean las ecuaciones de movimiento del sistema, en términos de derivadas del hamiltoniano total. Mediante métodos numéricos, es posible encontrar las solución a estas ecuaciones, en términos de el momento y posición del sistema. También es importante considerar las condiciones iniciales bajo las cuales se encuentra el sistema; tratando los átomos como osciladores armónicos se puede emplear la teoría de estados coherentes del oscilador armónico para establecer la desviación de las condiciones iniciales, frente a un valor de equilibrio.

Sabiendo esto de antemano, en el presente proyecto se comenzó por definir el tipo de potencial de cada una de las interacciones presentes en la cavidad, a saber, Xe-Xe, Xe-H y H-H. La primera y la última se definieron con el potencial de Lennard-Jones y el potencial de Morse, respectivamente, mientras que para la segunda se planteó emplear un potencial calculado con Gaussian. El potencial calculado con el método CCSD y base DGDZVP, resultó ser menos adecuado que el método de Lennard-Jones para dicha interacción, por lo cual se decidió emplear este último. Con estos potenciales y la energía cinética de cada átomo, se plantearon el Hamiltoniano y posteriormente las ecuaciones de movimiento del sistema. Un programa en Fortran, fue diseñado para resolver las ecuaciones diferenciales resultantes. Este programa resuelve dichas ecuaciones, empleando un método numérico híbrido de Runge-Kutta de cuarto orden y predictor-corrector. Se empleó un muestreo de condiciones ideales que produjo 2000 trayectorias. Con los resultados obtenidos, para la energía, posición y momento con respecto al tiempo y para cada trayectoria, se construyeron gráficas que permitieron entender el comportamiento del sistema, y se calculó la probabilidad de la reacción de formación de hidrógeno molecular, mediante la comparación de la energía del Hidrógeno, con respecto a un valor mínimo de formación del enlace. Las condiciones iniciales se optimizaron con el fin de obtener una mayor probabilidad de reacción.

De esta forma, fue posible determinar que la reacción efectivamente era catalizada mediante el uso de esta cavidad, y se encontraron los valores iniciales para los cuales esta era máxima. Este resultado abre nuevas posibilidades para el estudio de muchos más tipos de reacciones que puedan ser catalizadas por este tipo de cavidades, siendo un descubrimiento significativo para estudios futuros.

## 2 DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

### 2.1 Planteamiento del problema de investigación

Actualmente se han realizado muy pocos estudios acerca del potencial de las reacciones en cavidades para catalizar y controlar reacciones químicas. De esta forma, es interesante contemplar la posibilidad de llevar a cabo reacciones que normalmente serían difíciles, mediante el uso de diferentes tipos de cavidades. Este estudio parte de la posibilidad que se sabe tienen estas estructuras para facilitar ciertas reacciones químicas, siendo el ejemplo más conocido las enzimas.

Sin embargo, a pesar de que se hayan investigado otros tipos de cavidades como matrices sólidas y líquidas o cavidades electrostáticas entre otras, hasta ahora no se ha reportado ningún estudio acerca de catálisis o control de reacciones por medio de cavidades líquidas compuestas por átomos de gases nobles. Además de lo anterior, los estudios de los otros tipos de cavidades, a excepción de las enzimas, son limitados. Por esto, resulta absolutamente necesario encontrar nuevas formas de catalizar ciertas reacciones químicas difíciles de realizar en condiciones normales, que no impliquen el uso de reactivos costosos o procedimientos complicados, además de reducir tiempos de reacción y el uso de condiciones de reacción extremas (ej. temperaturas muy bajas, presiones elevadas, etc.). Adicionalmente, un mayor entendimiento acerca de las reacciones en cavidades podría ser de gran utilidad para la comprensión de su funcionamiento dinámico y electrostático, lo cual permitiría su optimización y el desarrollo de nuevas cavidades, cubriendo un mayor espectro de reacciones químicas que antes no habían sido consideradas. El control de las reacciones también es un tema de crucial importancia, puesto que existen numerosas reacciones, en especial aquellas que producen enantiómeros específicos, cuyo camino de reacción puede ramificarse al final, haciendo posible la síntesis de dos productos diferentes (Quapp, 2004); el uso de cavidades podría permitir el control de estas reacciones, logrando la obtención de un solo producto de interés.

Como una propuesta de solución al problema mencionado, el presente proyecto se enfoca en el estudio de cavidades líquidas compuestas por átomos de gases nobles, más específicamente, de xenón, con el fin de contemplar la posibilidad de lograr la catálisis y control de reacciones por medio de este tipo de cavidades, no reportado hasta ahora en ningún otro estudio. Para esto, será necesario el análisis del comportamiento energético y dinámico de la reacción conocida más simple, la formación de hidrógeno molecular a partir de dos átomos de hidrógeno ( $H+H\rightarrow H_2$ ). Este análisis se llevó a cabo mediante el planteamiento de un modelo matemático que permite entender la interacción entre los dos átomos de hidrógeno, lo cual logró determinar que la reacción efectivamente tiene lugar y entender el cómo se llevó a cabo. Dicha reacción es catalizada por la interacción de cada átomo de hidrógeno con los átomos de xenón que componen la cavidad, lo cual llevaría a la disminución

de la energía de los mismos hasta llegar a la energía de enlace del hidrógeno molecular, haciendo la reacción exitosa (Chang & Goldsby, 2012).

El estudio de esta reacción en particular y el análisis del éxito de la misma bajo estas condiciones, permite el entendimiento de las reacciones en cavidades líquidas compuestas por gases nobles, planteando la posibilidad de realizar otros tipos de reacciones mucho más complejas para las cuales es necesario encontrar nuevos métodos de catálisis o control más eficaces que los existentes. Este tipo de estudio es de importancia dado que abrirá las puertas a futuras investigaciones en torno a las reacciones en cavidades, lo cual permitirá llevar a cabo un amplio espectro de reacciones químicas que antes se consideraban irrealizables o de muy alto costo, marcando un futuro prometedor para muchos campos de la química, en especial para la Química Sintética. De esta forma, el presente proyecto aportará nuevos conocimientos del tema al campo de la Fisicoquímica Teórica, en cuanto al desarrollo de un modelo que no se había planteado hasta ahora, lo cual permitirá que futuras investigaciones se realicen al respecto.

## 2.2 Marco teórico y estado del arte

### 2.2.1 Reacción del hidrógeno molecular

La reacción más simple que se puede describir para un modelo de interacción es la formación de Hidrógeno molecular, por lo cual a menudo es empleada para realizar acercamientos iniciales a nuevos modelos dinámicos, como lo es en el caso del presente proyecto.

Según la teoría del enlace de valencia la molécula de H<sub>2</sub> se forma a partir del traslape de dos orbitales 1s de cada uno de los átomos de hidrógeno (Chang & Goldsby, 2012). Cuando estos orbitales se traslapan, la densidad electrónica se concentra en la región entre los dos núcleos y la interferencia constructiva de las funciones de onda de los electrones, desde ambos átomos, es lo que permite la formación del enlace covalente (Brown, LeMay, Bursten, Murphy, & Woodward, 2011).

### 2.2.2 Funciones de energía potencial

Es posible definir la función de energía potencial que representa la interacción entre dos entidades atómicas o moleculares, como una función de la distancia internuclear o intermolecular y ciertos parámetros. Dos de estos parámetros serán la longitud de enlace característica y un término relacionado con la profundidad del pozo de potencial, donde la energía potencial ( $V$ ) es mínima (Ecuación 1) (Xantheas & Werhahn, 2014).

$$V = V(r; \alpha_k) = V(r; r_m, \varepsilon, \alpha_\lambda) \quad (1)$$

Donde  $V$  es la energía potencial,  $r$  es la distancia interatómica o intermolecular y  $\alpha_k$  representa los parámetros de distancia de enlace,  $r_m$ , mínimo de energía potencial,  $\varepsilon$  y los otros,  $\alpha_\lambda$ . (Xantheas & Werhahn, 2014). Para que la forma de una función de energía potencial sea aceptable, esta debe incrementarse enormemente, incluso tendiendo a infinito, a medida que la distancia internuclear disminuye; además de llegar a un mínimo en la distancia de equilibrio y acercarse a la energía de disociación cuando la distancia aumenta por encima del equilibrio. (Hulburt & Hirschfelder, 1941)

#### 2.2.2.1 Potencial de Lennard-Jones

Como mencionan Islampour y Gharibi, los gases raros sólo interactúan por fuerzas de dispersión (Islampour, Gharibi, & Khavaninzadeh, 2011), lo cual los convierte en la clase más grande de átomos químicamente idénticos que interactúan por medio de potenciales de van der Waals (Tang & Toennies, 2003).

Una función de energía potencial comúnmente adoptada para las interacciones de Van der Waals es la función 6-exponencial, la cual está descrita por la Ecuación 2 (Lim, 2003).

$$V_{x^6} = Ae^{-Br} - \frac{C}{r^6} \quad (2)$$

Donde A, B y C son parámetros y r, la distancia entre los núcleos (Lim, 2003). Otra forma de representar la energía potencial para este tipo de interacciones es el potencial de Lennard-Jones. Este potencial es un modelo de la energía potencial total que considera tanto las interacciones repulsivas, como las atractivas (Atkins & Paula, 2010). A distancias intermoleculares pequeñas, las moléculas ejercen fuertes repulsiones entre sí, debidas principalmente a las repulsiones entre densidades de probabilidad electrónicas, explicadas por el principio de probabilidad de Pauli (Levine, 2008). Estas repulsiones aumentan abruptamente con la disminución de la distancia interatómica y sólo pueden ser medidas con cálculos increíblemente extensos y complejos (Atkins & Paula, 2010).

Sin embargo, es posible emplear representaciones simplificadas de la energía potencial, donde se ignoran los detalles y sólo se consideran los efectos principales generales. Una de estas representaciones es el potencial de Mie (Atkins & Paula, 2010). Esta función de potencial fue propuesta por Gustav Mie en 1903 y toma la forma (Atkins & Paula, 2010; Xantheas & Werhahn, 2014)

$$V_{Mie} = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_m}{r^m} \quad (3)$$

Con  $n > m$ . En esta ecuación el primer término representa las repulsiones y el segundo, la atracción intermolecular. Por su parte, el potencial de Lennard-Jones, también conocido como potencial 6-12 y propuesto por John Lennard-Jones en el año de 1924 (Jones, 1924; Xantheas & Werhahn, 2014), es un caso especial de la función de Mie, donde  $n=12$  y  $m=6$

$$V_{LJ}(r; \varepsilon_{LJ}, \sigma) = 4\varepsilon_{LJ} \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (4)$$

Donde  $\sigma$  es la distancia intermolecular en la cual  $V = 0$ . También puede ser representado en términos del distancia de enlace,  $r_m$ , teniendo en cuenta que  $r_m = \sigma\sqrt[6]{2}$  (Xantheas & Werhahn, 2014). Sin embargo, se considera que el término  $1/r^{12}$  en el potencial de Lennard-Jones es una representación muy inexacta para la el potencial de repulsión, mientras que la forma potencial  $e^{-r/r_0}$  es muy superior, debido a que a largas distancias las longitudes de onda atómica decrecen exponencialmente (Atkins & Paula, 2010).



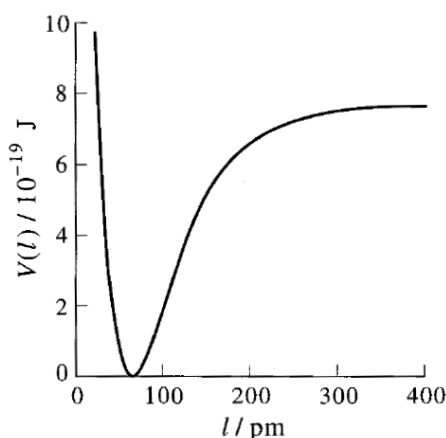
### 2.2.2.2 Potencial de Morse

Existen muchas funciones que tienen la forma adecuada para ser una función de potencial, pero entre estas la función de Morse es una de las más simples y usadas (Hulburt & Hirschfelder, 1941). Propuesta en el año de 1929 por Philip M. Morse (Morse, 1929), el potencial de Morse puede extenderse a sistemas de energía potencial de tipo van der Waals, pero a un grado limitado. Esto se debe a que el potencial de Morse está descrito para las interacciones de dos cuerpos, por lo cual se ha adoptado para la representación del estiramiento y compresión de enlaces covalentes diatómicos (Lim, 2003).

La energía potencial,  $V$ , para dos átomos separados por una distancia  $r$ , la energía potencial de Morse está dada por

$$V_M(r; \varepsilon_{Morse}, r_m, \alpha_M) = \varepsilon_{Morse} [1 - e^{-\alpha_M(r-r_m)}]^2 \quad (5)$$

Donde  $\varepsilon_{Morse}$  es la profundidad del pozo de potencial de la función de Morse y el término  $\alpha_M$  controla al ancho de la curva de potencial. (Xantheas & Werhahn, 2014). El término  $\varepsilon_{Morse}$  se escribe a menudo como  $De$ , y al sustraerse la energía de equilibrio dicho término, es posible obtener la energía de disociación de la molécula (McQuarrie & Simon, 1997). La curva de energía potencial de Morse para el hidrógeno molecular se muestra en la Figura 1.



**Figura 1.** Curva de energía potencial de Morse contra la distancia de enlace,  $l$ , para la molécula de  $H_2$ . Los valores de los parámetros para  $H_2$  son  $De = 7.61 \times 10^{-19} \text{ J}$ ,  $\alpha_M = 0.0193 \text{ pm}^{-1}$  y  $r_m = 74.1 \text{ pm}$ .

### 2.2.3 Superficies de energía potencial

La superficie de energía potencial o PES, por sus siglas en inglés, en una reacción, es uno de los conceptos más importantes en el análisis de resultados de haces de luz y cálculos de cortes transversales de colisiones entre estados (Atkins & Paula, 2010). De esta forma, el PES es un concepto central en la química computacional;

representa la relación matemática o gráfica entre la energía potencial de una molécula y su geometría o posición relativa de todos los átomos en cuestión (Lewars, 2010).

La superficie de energía potencial puede representarse en varias dimensiones; así, las gráficas de energía potencial contra distancia internuclear, como la de la Figura 1, es una PES de una sola dimensión (Lewars, 2010).

#### **2.2.4 Métodos *Ab initio* y método del clúster acoplado**

El término *ab initio*, derivado del latín que significa “desde el comienzo”, se usa para describir aquellos cálculos computacionales que son derivados directamente de principios teóricos, sin incluir datos experimentales. De esta forma, puede verse como un método mecánico cuántico aproximado, debido a que se usan aproximaciones matemáticas en los cálculos realizados. El cálculo *ab initio* más común es el cálculo de Hartree Fock (HF), donde la primera aproximación realizada es la aproximación del campo central, y hace que las energías calculadas por este método sean siempre más grandes que el valor exacto de la energía y se acerquen a un valor límite llamado el límite de HF. La segunda aproximación que usa este método consiste en describir la función de onda, mediante alguna función que se conoce exactamente sólo para ciertos sistemas de un electrón. Las funciones usadas suelen ser combinaciones lineales de orbitales de Slater (STO) o de Gaussian (GTO). La función de onda se forma de combinaciones lineales de orbitales atómicos o, más comúnmente, de funciones de base, las cuales se indican con abreviaciones (Ramachandran, Deepa, & Namboori, 2008).

La mayoría de veces, los cálculos comienzan con un cálculo HF y, a continuación, se realizan correcciones para la repulsión electrón-electrón, denominadas correlaciones. Uno de estos métodos se llama teoría del clúster acoplado (CC). Esta es una técnica usada para describir sistemas de muchos electrones, con moléculas pequeñas y medianas en tamaño. La función de onda usada en esta teoría se escribe como (Ramachandran, Deepa, & Namboori, 2008):

$$\psi = e^{\hat{T}} \phi_0 \quad (6)$$

Donde  $\phi_0$  es un determinante de Slater construido de orbitales moleculares HF y  $\hat{T}$  es un operador de excitación, que actúa sobre el primer término generando una combinación lineal de determinantes de Slater excitados.

Los métodos CC se dividen en términos del rango de excitación en CCSD, CCSD, CCSDTQ, que puede ser individual (S), doble (D), triple (T) o de cuarto orden (Q); las letras en el método se refieren al máximo número de excitaciones permitidas en el operador de excitación  $\hat{T}$ .

### **2.2.4.1 Conjuntos de bases**

El conjunto de base es un conjunto de funciones matemáticas a partir de las cuales se construye la función de onda (Cramer, 2002), lo cual se usa para cálculos teóricos aproximados o modelamiento (Ramachandran, Deepa, & Namboori, 2008). De esta forma, cada orbital molecular en HF se construye a partir de un conjunto de bases, y la función de onda total de HF se construye como un determinante de Slater, formado por los orbitales moleculares individuales ocupados. En el caso ideal, un conjunto de bases infinito permite alcanzar el límite de HF. Sin embargo, tener un número muy grande de bases es ineficiente computacionalmente, por lo cual conviene usar un mínimo de bases y que tengan una forma que sea útil para el sistema en particular (Cramer, 2002).

Un conjunto de bases muy común se lleva a cabo con orbitales de determinantes de Slater (STOs), cuya expresión general emplea el término  $e^{-\alpha r}$  (Ramachandran, Deepa, & Namboori, 2008), donde  $\alpha$  es el exponente del orbital y  $r$  es el radio en angstroms. Otro tipo de conjunto de bases ampliamente usado consiste en emplear orbitales de Gaussian (GTO), donde se usa una función de tipo  $e^{-\beta r^2}$ , en lugar de la otra mencionada.

En general, los tipos de bases se dividen en seis grupos, conjuntos de bases mínimo (eg. STO-3G, STO-4G), conjuntos de bases Pople (eg. 3-21g\*, 6-311+g\*), conjuntos de bases de correlación consistente (eg. cc-pVDZ, cc-pV5Z), conjuntos de otras valencias divididas (eg. SVP, DZVP: *Double Zeta Valence plus Polarization*), conjuntos de zeta doble, triple y cuádruple (eg. D95), y conjuntos de onda plana. (Ramachandran, Deepa, & Namboori, 2008)

Es posible, también, emplear conjuntos de bases que parten de la teoría del funcional de densidad (DFT), el cual es una alternativa a HF pues este último no incluye la correlación electrónica, lo cual es una desventaja. Mediante este método es posible emplear tanto STOs como GTOs, funciones numéricas, ondas planas, entre otros. En cuanto a la implementación DFT Gaussiana, esta se basa en una aproximación analítica variacional de la densidad, donde el término de energía Coulómbica de la densidad debe ser minimizado (Godbout & Salahub, 1992).

### **2.2.5 Ecuaciones de movimiento clásicas para un sistema de partículas**

En mecánica clásica, las ecuaciones de movimiento son ecuaciones que describen el comportamiento de un sistema físico, en términos del movimiento con respecto a un tiempo dado (Lerner & Trigg, 2005).

Para analizar el comportamiento dinámico de un sistema dado, se suele usar un análisis mecánico de Lagrange o de Hamilton. Estos métodos consideran las fuerzas que rigen la partícula o el sistema de partículas, el momento y la energía del sistema; describiendo el sistema mediante cualquier conjunto de variables que cumpla con ciertas restricciones de movimiento establecidas (Goldstein, Poole, &

Safko, 2002). De esta forma, es posible describir el movimiento de todo el sistema mediante el uso de una sola función de las variables dinámicas, del cual se obtienen las diferentes ecuaciones diferenciales que rigen el sistema. La solución de estas ecuaciones diferenciales permite encontrar las variables de interés que describen el movimiento del sistema de partículas en estudio, existiendo una ecuación diferencial por cada variable físicamente significativa (Hand & Finch, 1998).

El método de Lagrange requiere que todas las fuerzas sean conservativas, es decir, fuerzas que se definan mediante cantidades vectoriales derivadas de la función escalar de la función de energía potencial,  $U(r_1, \dots, r_N)$ , mediante la siguiente expresión (Tuckerman, 2010),

$$F_i(r_1, \dots, r_N) = -\nabla_i U(r_1, \dots, r_N) \quad (7)$$

Donde  $\nabla_i = \partial/\partial r_i$ . Por su parte, el Lagrangiano del sistema se define como la diferencia entre la energía cinética y potencial, expresado en términos de las posiciones y velocidades, y permite determinar las ecuaciones de movimiento mediante la ecuación de Euler-Lagrange (Tuckerman, 2010),

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}_i} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial r_i} = 0 \quad (8)$$

Es también posible definir un sistema mediante la posición y el momento, en lugar de la posición y la velocidad, como se hace con el método de Lagrange, sabiendo que el momento de una partícula se define como  $p_i = m_i \dot{r}_i$ . Para esto, se define el sistema en términos del Hamiltoniano, que es simplemente la energía total del sistema (energía cinética más potencial), expresada en función de las posiciones y el momento. Las relaciones también se pueden determinar para el momento y un conjunto de coordenadas generalizadas,  $q$ . De esta forma, conociendo el Hamiltoniano del sistema es posible determinar las ecuaciones de movimiento, empleando las relaciones siguientes (Tuckerman, 2010):

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{q}_\alpha = \frac{\partial H}{\partial p_\alpha} \\ p_\alpha = -\frac{\partial H}{\partial q_\alpha} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (9-A) \\ (9-B) \end{array}$$

Las cuales se denominan Ecuaciones de movimiento de Hamilton, y deben ser resueltas para un conjunto de condiciones dadas.

### 2.2.6 Soluciones numéricas de ecuaciones diferenciales

La obtención de soluciones numéricas para ecuaciones diferenciales ordinarias, consiste en encontrar aproximaciones numéricas del resultado de las mismas, cuando este es demasiado complejo para ser obtenido simbólicamente (Greenspan,

2008). De esta forma, el problema de la integración numérica es obtener una función,  $y$ , que satisfaga la ecuación diferencial en un rango dado de  $x$ . La solución puede tomar dos formas: (a) Una expresión para  $y$  en términos de funciones de  $x$ , donde las soluciones numéricas son obtenidas por sustitución directa, o (b) una serie de valores para  $y$ , correspondientes a valores tabulados de  $x$  (Levy & Baggott, 1950). En la categoría (a) se encuentran métodos como el de Picard, Taylor y Forbenius; mientras que en la (b) se destacan los métodos de Euler y Runge Kutta (Levy & Baggott, 1950). En el presente proyecto sólo interesa la segunda categoría.

Uno de los métodos más simples es el método de Euler, el cual está dado por la fórmula (Zill, 2009)

$$y_{n+1} = y_n + hf(x_n, y_n) \quad (10)$$

Donde  $f$  es la función obtenida de la ecuación diferencial  $y' = f(x, y)$ . El uso recursivo de la Ecuación 8 para valores de  $n = 0, 1, 2, \dots$  produce  $y, y_1, y_2, \dots$ , las cuales son aproximaciones numéricas de la solución en  $x$  (Zill, 2009). Sin embargo, el método de Euler es muy simple y sus aproximaciones inexactas a menos de que se hagan muchos pasos, por lo cual se tiende a usar otros métodos. (Levy & Baggott, 1950). Por esto, es más común que se empleen otros métodos numéricos. Como el método de Runge-Kutta de cuarto orden.

El método de Runge-Kutta, desarrollado alrededor de 1900 por C. Runge y W. Kutta, es la forma general del método de Euler, reemplazando  $f$  por un ponderado promedio de pendientes (Greenspan, 2008; Zill, 2009). El número de términos considerados determina el orden del método, donde el método de Euler corresponde al método Runge-Kutta de primer orden (Zill, 2009). De todas las fórmulas Runge-Kutta existentes, la más usada es la de cuarto orden o método clásico de Runge-Kutta, que está dada por la expresión (Greenspan, 2008; Zill, 2009)

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6}(K_0 + 2K_1 + 2K_2 + K_3) \quad (11)$$

Donde

$$K_0 = hF(x_n, y_n), \quad K_1 = hF\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}K_0\right), \quad K_2 = hF\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}K_1\right), \quad K_3 = hF(x_{n+1}, y_n + K_2)$$

La combinación de simplicidad, gran exactitud, facilidad de programación y economía, es lo que hace que este método sea el más usado (Greenspan, 2008). También es posible emplear métodos híbridos para obtener resultados más exactos; uno de estos es el método híbrido Runge-Kutta y predictor corrector.

El método predictor-corrector consiste en plantear un ecuación para predecir un valor para  $y(x_n)$ , para luego corregir dicha estimación (Zill, 2009)

$$y_{n+1}^{(k)} = y_n + hf(x_n, y_n) \quad (12)$$

$$y_{n+1}^{(k+1)} = y_n + \frac{1}{2}h[f(x_n, y_n) + f(x_{n+1}, y_{n+1}^{(k)})], k = 1, 2, \dots, \quad (13)$$

Donde (12) es el predictor y (13) el corrector. Esto se continúa haciendo hasta que  $y_{n+1}^{(k+1)} = y_{n+1}^{(k)}$ , a partir de lo cual se establece  $y_{n+1} = y_{n+1}^{(k)}$  (Greenspan, 2008).

### 2.2.7 Estados coherentes del oscilador armónico

En mecánica clásica, la posición,  $x$ , y el momento,  $p$ , de un oscilador armónico son funciones que oscilan con el tiempo y sólo son igual a cero, cuando la energía del movimiento es también cero. Es posible aproximar los estados mecánico-cuánticos del oscilador armónico mediante la mecánica clásica, en el caso en el cual dicho oscilador tiene una energía mayor a un fotón,  $\hbar\omega$ . Estos estados cuánticos son lo que se denomina estados coherentes o cuasi-clásicos del oscilador armónico (Cohen-Tannoudji, Diu, & Laloe, 1991).

Para un oscilador armónico de una sola dimensión, las ecuaciones de movimiento están definidas, en términos de la masa  $m$  y la frecuencia angular  $\omega$ , como:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt}x(t) = \frac{1}{m}p(t) \\ \frac{d}{dt}p(t) = -m\omega^2x(t) \end{array} \right. \quad (14-A)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt}p(t) = -m\omega^2x(t) \end{array} \right. \quad (14-B)$$

El estado clásico de un oscilador armónico está determinado a un tiempo  $t$ , cuando se conoce su momento y posición, es decir  $\hat{x}(t)$  y  $\hat{p}(t)$ , que son cantidades adimensionales determinadas por la siguiente expresión, (Cohen-Tannoudji, Diu, & Laloe, 1991)

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{x}(t) = \beta x(t) \\ \hat{p}(t) = -\frac{1}{\hbar\beta}p(t) \end{array} \right. \quad (15-A)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{p}(t) = -\frac{1}{\hbar\beta}p(t) \end{array} \right. \quad (15-B)$$

donde  $\beta = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$ .

La combinación de los números reales  $\hat{x}(t)$  y  $\hat{p}(t)$ , en un solo número complejo y adimensional se deriva en la siguiente expresión: (Cohen-Tannoudji, Diu, & Laloe, 1991)

$$\alpha(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{x}(t) + i \hat{p}(t)] \quad (16)$$

Que a tiempo cero es igual a

$$\alpha_0 = \alpha(0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{x}(0) + i \hat{p}(0)] \quad (17)$$

De esta forma, cada movimiento posible del oscilador armónico, bajo condiciones iniciales dadas, puede determinarse completamente por el número complejo  $\alpha_0$ .

Es necesario encontrar un estado mecánico cuántico para el cual, a cada instante, los valores promedio  $\langle X \rangle$  y  $\langle P \rangle$  sean aproximadamente iguales a los valores de  $x$  y  $p$  en un movimiento clásico. Este estado cuasi-clásico, asociado con un movimiento clásico caracterizado por el parámetro  $\alpha_0$ , debe ser tal que  $|\psi(0)\rangle$  sea un eigenvector del operador  $a$  con eigenvalor  $\alpha_0$ . Dicho eigenvector se denota como  $|\alpha\rangle$ :

$$a|\alpha\rangle = \alpha_0|\alpha\rangle \quad (18)$$

Así pues, la expresión de los valores promedio  $\langle X \rangle$  y  $\langle P \rangle$  en términos del operador  $a$ , permite encontrar el valor de estos en el estado cuasi-clásico  $|\alpha\rangle$  (Cohen-Tannoudji, Diu, & Laloe, 1991):

$$\langle X \rangle_\alpha = \langle \alpha | X | \alpha \rangle = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \operatorname{Re}(\alpha) \quad (19)$$

$$\langle P \rangle_\alpha = \langle \alpha | P | \alpha \rangle = \sqrt{2\hbar m\omega} \operatorname{Im}(\alpha) \quad (20)$$

Sabiendo que la varianza de un observable  $b$  está definida en términos del valor promedio como (McQuarrie & Simon, 1997):

$$\sigma_b^2 = \Delta b = \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \quad (21)$$

Entonces es posible determinar la varianza de los valores de la posición  $x$  y el momento  $p$  del oscilador armónico en el estado coherente  $|\alpha\rangle$ , como (Cohen-Tannoudji, Diu, & Laloe, 1991):

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta X_\alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \\ \Delta P_\alpha = \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \end{array} \right. \quad (22-A)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta X_\alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \\ \Delta P_\alpha = \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \end{array} \right. \quad (22-B)$$

Donde  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ , siendo  $k$  el término correspondiente a la ley de Hooke  $f = -kx$ .

### **2.2.8 Reacciones en cavidades**

Desde finales del siglo pasado se ha comenzado a estudiar el potencial que tienen las cavidades y las matrices sólidas o líquidas, para facilitar reacciones químicas. A finales de los años 80, Nakamura y su equipo (Nakamura, Masaki, Okamoto, Sato, & Shimokoshi, 1987) estudiaron la posibilidad de catalizar reacciones en una matriz de un gas noble, xenón. Experimentalmente, investigaron la formación de radicales de  $\text{GeH}_4$  al reaccionar con H dentro de una matriz de Xe a bajas temperaturas, mediante resonancia de espín electrónico (ESR). Por su parte, Bug y su equipo estudiaron la catálisis de reacciones químicas limitadas por difusión en cavidades esféricas (Bug, Grossman, Morgan, & Berne, 1992). Para esto, analizaron una reacción de quenching, o desactivación, irreversible y limitada por difusión en una cavidad esférica de tamaño micelar, mediante una aproximación computacional. Kiviniemi y su equipo también estudiaron la catálisis de reacciones en matrices de xenón, mediante la formación de  $\text{HXeO}$ . El uso combinado de espectroscopia IR, fluorescencia inducida por láser y termoluminiscencia, permitió el monitoreo de las propiedades y la reacción de átomos de oxígeno en xenón sólido (Kiviniemi, Pettersson, Khriachtchev, Räsänen, & Runeberg, 2004).

Igualmente, se han empleado matrices electrostáticas para la catálisis y control de reacciones. En relación a esto, Carpenter estudia el efecto de cavidades electrostáticas quirales en la selección de un producto en específico en reacciones con vía bifurcada (Carpenter, 2014).



## **2.3 Objetivos**

### **2.3.1 Objetivo general**

Obtener un modelo matemático que explique el comportamiento energético y dinámico de la interacción entre dos átomos de hidrógeno, en una cavidad de xenón líquido, para finales del 2016.

### **2.3.2 Objetivos específicos**

- Plantear las ecuaciones de movimiento que predicen el comportamiento del sistema en estudio, en términos de las interacciones energéticas que presentan los átomos de xenón e hidrogeno.
- Determinar las soluciones numéricas a las ecuaciones de movimiento, mediante el desarrollo de un programa en Fortran, que emplea potenciales *ab initio* Xe-H calculados usando Gaussian09.
- Realizar un análisis del comportamiento del sistema con respecto al tiempo, y la posibilidad de que se dé la reacción de formación de hidrógeno molecular.

## 2.4 Metodología

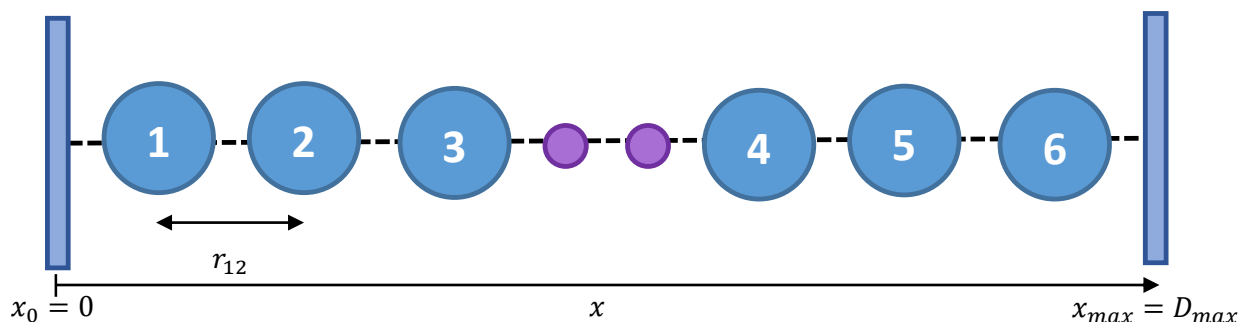
### *Equipo computacional y software*

Para el desarrollo de este proyecto se empleó el computador portátil de la autora: ASUS, procesador Intel® Core™ i3-5020U CPU @ 2,20GHz, memoria RAM 4,00 GB, y sistema operativo Ubuntu 16.04.1 LTS. Los cálculos se corrieron en el servidor del grupo de fisicoquímica, Theochem, Power Edge 610, procesador Xeon. Por otro lado, los cálculos en Mathematica y Gaussian se realizaron en un computador del grupo de Fisicoquímica de la universidad, sistema operativo Windows 7 y procesador Intel® Core™ 2 Duo.

El código fue escrito en el lenguaje Fortran77. Igualmente, se emplearon los programas Mathematica 10 con licencia y Gaussian09 con licencia. Todos los gráficos de los resultados fueron obtenidos con el programa Gnuplot, versión 5.0.

### *Modelo y planteamiento de las ecuaciones de movimiento*

Para este proyecto se escogió un sistema de una cavidad de Xe líquido en una sola dimensión. Como se muestra en la Figura 1, el sistema consiste en seis átomos de Xe y dos paredes rígidas en los extremos de la cavidad; dos átomos de H están situados en el centro, rodeados de tres átomos de Xe a cada lado. La posición,  $x_i$ , de cada uno de los átomos del modelo, corresponde a la distancia respecto a la primera pared rígida,  $x_0 = 0$ . La distancia,  $r_{i,j}$ , entre dos átomos  $i, j$  se define como la diferencia entre sus respectivas posiciones,  $r_{i,j} = x_i - x_j$ .



**Figura 2.** Modelo de una dimensión empleado, que consiste en seis átomos de Xe limitados por un átomo de Xe rígido a cada lado (paredes rígidas), y dos átomos de H en medio de los átomos de Xe. La coordenada  $x_0 = 0$  corresponde a la posición de la primera pared rígida y  $D_{max}$  a la posición de la segunda pared.

Inicialmente, cada átomo de Xe se encontraba a la misma distancia entre sí y con las paredes de los extremos, y la distancia entre los Xe y los hidrógenos también

era la misma. La distancia total de la cavidad,  $D_{max}$ , se mantuvo constante durante todo el proceso.

Se plantearon las ecuaciones de movimiento para cada átomo del sistema, teniendo en cuenta que las interacciones Xe-Xe y Xe-H se estudiaban de acuerdo al potencial de Lennard-Jones y la interacción Xe-H se estudiaba con el potencial de Morse.

Para determinar que el potencial de Lennard-Jones era el más adecuado para este tipo de interacciones, se comparó el comportamiento de la energía con respecto a la distancia de interacción en cuestión (superficie de energía potencial), entre el potencial de Lennard-Jones y un potencial calculado con el software Gaussian09. La diferencia en el tamaño del pozo de potencial fue la variable determinante. Para el cálculo de Gaussian se empleó el método ab initio CCSD (por sus siglas en inglés, *Coupled Cluster Single Double*), en modo redundante, y una base DGDZVP (por sus siglas en inglés, *DGaussian Double Zeta Valence plus Polarization*).

A partir de un estudio detallado del sistema, se plantearon las ecuaciones diferenciales correspondientes, según el método de Hamilton, que describieran el movimiento de las partículas que componen el sistema. El programa Mathematica 10 es empleado para la verificación del planteamiento correcto de las ecuaciones.

Los parámetros de la ecuación de Lennard-Jones (Ecuación 4) se toman del libro de Atkins y de Paula (Atkins & de Paula, 2010), en el caso de la interacción Xe-Xe, y del libro de Thompson (Thompson, 1998), para la interacción Xe-H. Dichos parámetros se muestran en la Tabla 1, en unidades convencionales y también en unidades atómicas, que fueron las empleadas en el cálculo.

**Tabla 1.** Parámetros de Lennard-Jones empleados en el cálculo de potencial.

Interacción	$\sigma$		$\epsilon$	
	Å	a.u.	eV	a.u.
<b>Xe-Xe</b>	4,10	7,490	0,0192	7,310E-4
<b>Xe-H</b>	3,40	6,425	0,003851	1,415E-4

Por otro lado, los parámetros de la ecuación de Morse se tomaron del libro de McQuarrie y Simon (McQuarrie & Simon, 1997) y se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Parámetros de Morse empleados en el cálculo de potencial.

Interacción	$D_e$		$\alpha_m$		$r_m$	
	$J$	a.u.	$pm^{-1}$	a.u.	$pm$	a.u.
H-H	7,61E-19	0,175	0,0193	1,143	74.1	1,251

En cuanto a las condiciones iniciales del sistema, para la posición y momento de todos los átomos, se tomaron 2000 trayectorias que se desviaban de valores de equilibrio, de forma aleatoria. Para calcular la desviación estándar para el momento y la posición, se asumió que cada uno de los átomos actuaba como un oscilador armónico y se calcularon dichas desviaciones, de acuerdo a la teoría de estados coherentes del oscilador armónico (Ecuación 22). En el estado inicial, se asume que los átomos de Xe están separados por la distancia que hace que el potencial sea mínimo,  $r_{eq} = 2^{1/6}\sigma$ , mientras la distancia máxima debe estar por debajo de un valor preestablecido  $D_{max} = 80,44 a.u.$  La distancia inicial entre los átomos de Xe 3 y 4 tiene un valor de  $D_{box} = 30.00 a.u.$ , dentro de la cual los átomos de hidrógeno se distribuyen de acuerdo a la distancia de equilibrio para el potencial de morse,  $r_m = 1.121 a.u.$  El momento de equilibrio para todos los átomos se tomó como cero.

#### *Adaptación de un programa en Fortran*

Las ecuaciones de movimiento planteadas se introducen en un código de programación en lenguaje Fortran77. El código consta de cinco subrutinas principales, que se encuentran separados en cuatro archivos *.for* diferentes y un archivo *common*, que permite que todos los archivos puedan usar ciertos parámetros ya definidos (ver Anexos):

- **El programa principal, *rtl.for***, encargado de llamar todas las demás subrutinas y escribir el *output* requerido para el análisis de los resultados. Este archivo también contiene una subrutina encargada de establecer las condiciones iniciales aleatorias, *icgen*; además de dos subrutinas responsables de generar números aleatorios de distribución Gaussiana, requeridos para establecer las condiciones iniciales: *ran1*, el cual genera número aleatorios entre 0 y 1, y *gasdev*, que toma los números aleatorios generados por *ran1* y crea una distribución Gaussiana de los mismos. Estas dos últimas subrutinas fueron tomadas del libro *Numerical recipes, in Fortran 77* (Press, Teukolsky, Vetterling, & Flannery, 1992).
- **Una subrutina que define los parámetros necesarios, *initializer.for***. Este inicializa todos los parámetros que usan los demás programas.
- **Una subrutina donde se definen las ecuaciones de movimiento, *deriv.for***. En esta subrutina se encuentran las ecuaciones diferenciales de

todos los átomos del sistema; igualmente cuenta con programas que calculan la energía potencial y cinética del sistema, como la de los hidrógenos.

- **Una subrutina que calcula la solución numérica para las ecuaciones de movimiento, *gear.for*.** El programa original fue desarrollado por el profesor Carlos A. Arango, y está basado en el trabajo de Gear C.W. (Gear, 1965). El método es un híbrido de Runge-Kutta de cuarto orden y el método del predictor-corrector. Esta subrutina también cuenta las soluciones para las cuales la energía de los hidrógenos es inferior al parámetro  $De$ . También selecciona sólo las soluciones para cada 100 pasos, lo cual es leído por el programa principal con el fin de que no se impriman todos los resultados y el tiempo de cómputo se reduzca.

#### *Realización de gráficas de movimiento*

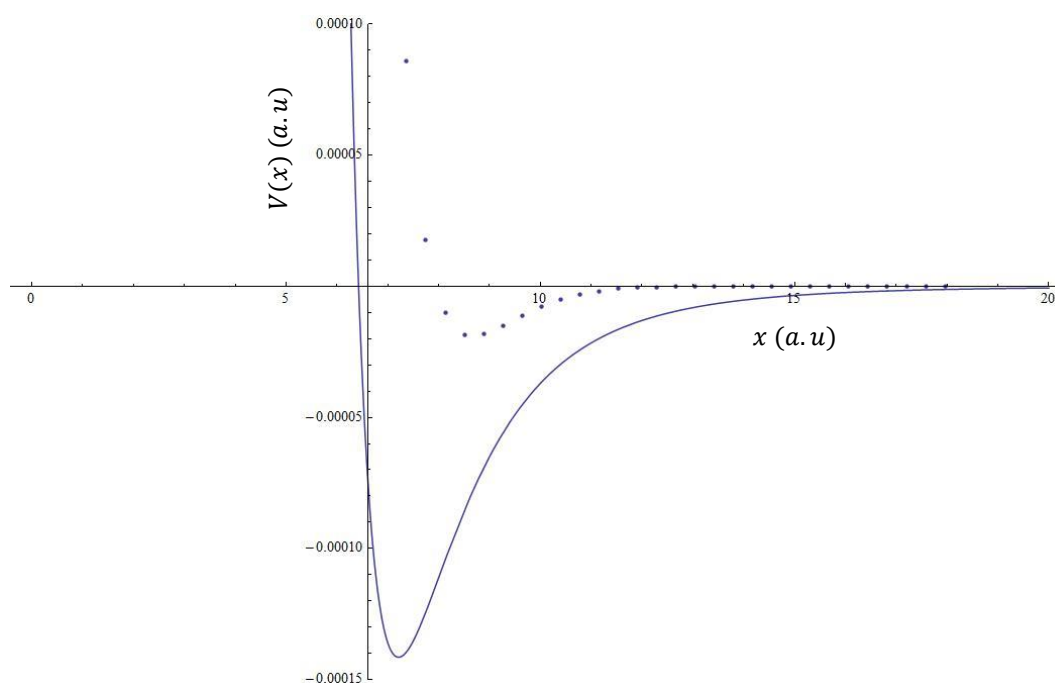
Los datos arrojados por el programa en Fortran son empleados para la realización de gráficas de movimiento. Mediante el programa Gnuplot, se grafican tanto la posición de cada partícula (definido por el ángulo con respecto a la cavidad circular) como el momento, contra el tiempo transcurrido para cada trayectoria. También se grafica el cambio de la energía total y del Hidrógeno en el tiempo dado. Se debe evidenciar una energía total constante, o el experimento no está siendo realizado correctamente. También debe determinarse la probabilidad de reacción del hidrógeno, al comparar el valor de la energía del mismo, con el valor de  $De$ . Se deben generar gráficas con el propósito de optimizar las condiciones iniciales con el fin de obtener una probabilidad mayor de reacción del Hidrógeno.

#### *Análisis de los resultados y planteamiento de modelos visuales del sistema*

Las gráficas creadas con el software Gnuplot son analizadas con el fin de determinar la efectividad y probabilidad de la reacción de formación de hidrógeno molecular. La probabilidad es calculada y se estudian los efectos que tiene el cambio en las variables de las condiciones iniciales, en la probabilidad de que la reacción ocurra. Esto permite obtener las condiciones óptimas para una reacción más efectiva. La reacción se puede observar también por medio de una animación en el software Mathematica.

## 2.5 Resultados

En primer lugar, con el fin de plantear las ecuaciones de movimiento, se determinó que el tipo de potencial a utilizar para la interacción Xe-Xe era el potencial de Lennard-Jones y el potencial de Morse para los hidrógenos. Mientras tanto, para la interacción Xe-H se buscaba emplear un potencial obtenido con el software Gaussian09. Sin embargo, era necesario comparar dicha superficie de energía potencial, obtenida con este programa, con aquella del potencial de Lennard-Jones, con el fin de determinar cuál es menos repulsivo y permite una interacción mayor entre los átomos, es decir, cuál presenta un pozo de potencial más profundo. La comparación entre ambas superficies de energía potencial se muestra en la Figura 3, donde el potencial de Lennard-Jones se representa con una línea punteada, y el de Gaussian con una línea sólida.



**Figura 3.** Comparación de superficies de potencial obtenido con Gaussian (línea punteada) y Lennard-Jones (línea sólida).

La comparación de ambas superficies permite escoger el potencial de Lennard-Jones como el más adecuado para los cálculos.

Posterior a la determinación del tipo de potenciales a emplear para cada tipo de interacción, es posible ahora plantear el Hamiltoniano del sistema,

$$H = K + V \quad (23)$$

Donde  $K$  es la suma de la energía cinética de cada átomo, en términos del momento,  $p = mv$ :

$$K = \frac{1}{2m_{Xe}} \sum_{i=1}^6 p_{Xe_i}^2 + \frac{1}{2m_H} \sum_{i=1}^2 p_{H_i}^2 \quad (24)$$

Donde  $m_{Xe}$  y  $m_H$  son las masas del Xe y H, respectivamente, y  $p_{Xe_i}$  y  $p_{H_i}$  son los momentos del Xe y H, respectivamente.

Por otro lado, la energía potencial,  $V$ , es la suma de la energía potencial de cada interacción, Xe-Xe, Xe-H y H-H. De acuerdo con las ecuaciones de potencial de Lennard-Jones y Morse (Ecuaciones 4 y 5), se tiene:

$$V = \sum_{i=0}^2 4\varepsilon_{Xe} \left( \frac{\sigma_{Xe}^{12}}{r_{i,i+1}^{12}} - \frac{\sigma_{Xe}^6}{r_{i,i+1}^6} \right) + \sum_{i=4}^6 4\varepsilon_{Xe} \left( \frac{\sigma_{Xe}^{12}}{r_{i,i+1}^{12}} - \frac{\sigma_{Xe}^6}{r_{i,i+1}^6} \right) + 4\varepsilon_H \left( \frac{\sigma_H^{12}}{r_{3a}^{12}} - \frac{\sigma_H^6}{r_{3a}^6} \right) + 4\varepsilon_H \left( \frac{\sigma_H^{12}}{r_{b4}^{12}} - \frac{\sigma_H^6}{r_{b4}^6} \right) + De(1 - e^{-\alpha_M(r_H - r_m)})^2 \quad (25)$$

Donde  $\sigma_{Xe}$  y  $\varepsilon_{Xe}$ , y  $\sigma_H$  y  $\varepsilon_H$  son los parámetros constantes del potencial de Lennard-Jones (Ecuación 5) para la interacción Xe-Xe y H-H, respectivamente.  $De$ ,  $\alpha_M$  y  $r_m$  son los parámetros del potencial de Morse (Ecuación 5) y  $r_H$  la distancia entre los dos hidrógenos del sistema. Los parámetros de ambos potenciales se presentaron en las Tablas 1 y 2, respectivamente. Las interacciones entre los átomos solo se dan para átomos vecinos, por lo tanto, en la Ecuación 25 sólo se toman en cuenta las distancias entre dos átomos  $i$  y  $j$ ,  $r_{ij}$ , para las cuales  $j = i + 1$ . Según el modelo mostrado en la Figura 2, dichas interacciones son las que siguen: Pared rígida-Xe<sub>1</sub>, Xe<sub>1</sub>-Xe<sub>2</sub>, Xe<sub>2</sub>-Xe<sub>3</sub>, Xe<sub>4</sub>-Xe<sub>5</sub>, Xe<sub>5</sub>-Xe<sub>6</sub> y Xe<sub>6</sub>-Pared rígida; en la Ecuación 25, las paredes rígidas corresponden a los átomos no. 0 y 7.  $r_{3a}$  y  $r_{b4}$  son las distancias entre los átomos de Xe 3 y 4 (Figura 2) y los átomos de H, a y b, adyacentes.

Conociendo el Hamiltoniano del sistema es posible determinar, ahora, las ecuaciones de movimiento. Según la Ecuación 9, la derivada del momento y de la posición son iguales a la derivada del Hamiltoniano con respecto a la posición y el momento, respectivamente. Siguiendo esto, las ecuaciones de movimiento de la posición, tienen la siguiente forma:

$$\dot{x}_i = \frac{p_i}{m} \quad (26)$$

Donde  $i = 1,2,3,4,5,6,7,8$ , refiriéndose a los seis átomos de Xe (1 al 6) y dos de H (7 y 8), que componen el sistema.  $p_i$  es el momento para cada uno de los átomos y  $m$  es la masa de Xe o del H, según corresponda.

Mientras tanto, usando la regla de la cadena, se obtiene la siguiente forma para las ecuaciones de movimiento del momento:

$$\dot{p}_i = -\left(\frac{\partial V}{\partial r_{ij}}\right)\left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i}\right) - \left(\frac{\partial V}{\partial r_{ik}}\right)\left(\frac{\partial r_{ik}}{\partial x_i}\right) \quad (27)$$

Para cada uno de los átomos del sistema, donde  $r_{ij}$  y  $r_{ik}$  corresponden a las distancias entre el átomo  $i$  y los dos átomos o pared con los que presenta una interacción,  $j$  y  $k$ . De esta forma, para las interacciones Xe-Xe y Xe-H, la derivada  $\left(\frac{\partial V}{\partial r_{ij}}\right)$  tiene la siguiente forma:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial r_{ij}}\right)_{LJ} = 24\varepsilon \left(\frac{\sigma^6}{r_{ij}^7} - \frac{2\sigma^{12}}{r_{ij}^{13}}\right) \quad (28)$$

Por su parte, sabiendo que el valor de  $r_{ij}$  es la diferencia entre las distancias respectivas de cada átomo con respecto al origen, que es la posición de la pared rígida izquierda (Ver Figura 2), la derivada  $\left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i}\right)$  aportará un signo positivo o negativo a los dos términos de la Ecuación 27. Mientras tanto, la forma de la derivada  $\left(\frac{\partial V}{\partial r_{ij}}\right)$  para la interacción Xe-H es la siguiente:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial r_{ij}}\right)_{Morse} = 2De\alpha_m(1 - e^{-\alpha_m(r_H - r_m)}) \times e^{-\alpha_m(r_H - r_m)} \quad (29)$$

Así pues, las ecuaciones de movimiento del momento para los 6 átomos de Xe del sistema, siguiendo la numeración en la Ecuación 26, se muestran a continuación:

$$\left. \begin{aligned} \dot{p}_1 &= -\left(\frac{\partial V}{\partial r_{1-pared}}\right)_{LJ} + \left(\frac{\partial V}{\partial r_{12}}\right)_{LJ} & (30-A) \\ \dot{p}_2 &= -\left(\frac{\partial V}{\partial r_{12}}\right)_{LJ} + \left(\frac{\partial V}{\partial r_{23}}\right)_{LJ} & (30-B) \\ \dot{p}_3 &= -\left(\frac{\partial V}{\partial r_{23}}\right)_{LJ} + \left(\frac{\partial V}{\partial r_{37}}\right)_{LJ} & (30-C) \\ \dot{p}_4 &= -\left(\frac{\partial V}{\partial r_{48}}\right)_{LJ} + \left(\frac{\partial V}{\partial r_{45}}\right)_{LJ} & (30-D) \\ \dot{p}_5 &= -\left(\frac{\partial V}{\partial r_{45}}\right)_{LJ} + \left(\frac{\partial V}{\partial r_{56}}\right)_{LJ} & (30-E) \\ \dot{p}_6 &= -\left(\frac{\partial V}{\partial r_{56}}\right)_{LJ} + \left(\frac{\partial V}{\partial r_{6-pared}}\right)_{LJ} & (30-F) \end{aligned} \right\}$$



Para los dos átomos de Hidrógeno son las que siguen:

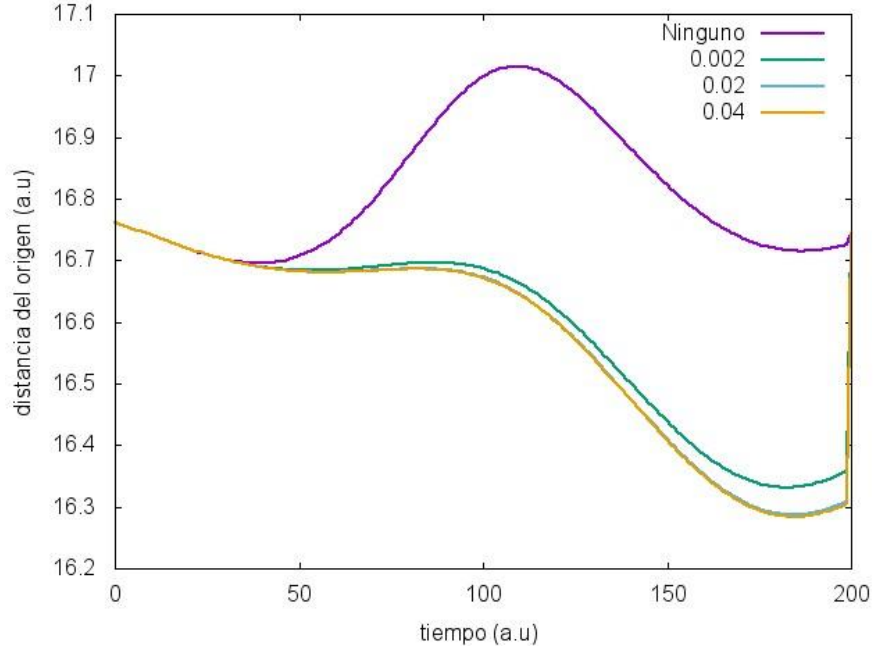
$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{p}_7 = + \left( \frac{\partial V}{\partial r_{78}} \right)_{Morse} - \left( \frac{\partial V}{\partial r_{37}} \right)_{LJ} \\ \dot{p}_8 = - \left( \frac{\partial V}{\partial r_{78}} \right)_{Morse} + \left( \frac{\partial V}{\partial r_{48}} \right)_{LJ} \end{array} \right. \quad (31-A)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{p}_7 = + \left( \frac{\partial V}{\partial r_{78}} \right)_{Morse} - \left( \frac{\partial V}{\partial r_{37}} \right)_{LJ} \\ \dot{p}_8 = - \left( \frac{\partial V}{\partial r_{78}} \right)_{Morse} + \left( \frac{\partial V}{\partial r_{48}} \right)_{LJ} \end{array} \right. \quad (31-B)$$

La formación del hidrógeno molecular requiere que el exceso de energía se disipe. Para este propósito, introducimos una condición de amortiguamiento. Esto se logra adicionando un término de fricción que dependa de la velocidad, con lo cual la ecuación general de movimiento del momento para un oscilador armónico queda representada como (Tuckerman, 2010):

$$\dot{p} = -m\omega^2 x - \gamma \frac{p}{m} \quad (32)$$

De esta forma, la adición de este término hace más compleja la ecuación de movimiento y amortigua o reduce el movimiento del oscilador armónico, siendo mayor el amortiguamiento entre mayor sea la magnitud de la fricción, como se observa en la Figura 4, para el sistema en estudio. Se grafica la posición del Xe no. 2 en el tiempo, para valores de  $\frac{\gamma}{m}$  de 0, 0.002, 0.02 y 0.04.



**Figura 4.** Diferencia en el comportamiento de oscilación para el segundo átomo de Xe, para diferentes valores de amortiguamiento. Se muestra una sola trayectoria escogida.

Como se puede observar, para este sistema, el efecto del término de fricción no cambia mucho para estos valores, mientras que, si este se incrementa a valores superiores a  $\sim 0.05$  el sistema pierde estabilidad. Por esta razón, es igual tener cualquier número entre estos valores, sin observar un cambio significativo en el comportamiento del sistema. Así pues, se elige un término de  $\frac{\gamma}{m}$  de 0.004. Con este nuevo término, las ecuaciones de movimiento para los dos átomos de Xe en contacto con la pared rígida, son ahora las siguientes:

$$\dot{p}_1 = -\left(\frac{\partial V}{\partial r_{1-pared}}\right)_{LJ} + \left(\frac{\partial V}{\partial r_{12}}\right)_{LJ} - 0.004p_1 \quad (33-A)$$

$$\dot{p}_6 = -\left(\frac{\partial V}{\partial r_{1-pared}}\right)_{LJ} + \left(\frac{\partial V}{\partial r_{12}}\right)_{LJ} - 0.004p_6 \quad (33-B)$$

Adicionalmente, se sabe que el sistema no parte siempre del mismo estado inicial, sino que existe un número infinito de valores de posición y momento posibles, alrededor de un valor de equilibrio específico. Por esto el cálculo se realiza para un número de trayectorias dado, donde cada una de las trayectorias representa una combinación de estados iniciales determinada. Para establecer las posibles condiciones iniciales que puede tener el sistema, se tratan los átomos que lo componen como osciladores armónicos, y usando la teoría de estados coherentes es posible determinar el valor de la desviación estándar dentro del cual varían las dos variables de interés. Esta desviación se multiplica por un número aleatorio, entre cero y 1, con una distribución gaussiana.

La desviación de momento y posición se determina de acuerdo a la Ecuación 22, y el valor de la constante  $k$ , se determina teniendo en cuenta que la energía potencial para el oscilador armónico es igual a

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \quad (34)$$

De esta forma, mediante la expansión en series del potencial de Lennard-Jones, para la interacción Xe-Xe, cuando el potencial es mínimo y los átomos están separados por la distancia de equilibrio  $r_{eq} = 2^{1/6}\sigma$ , es posible determinar el valor de  $k$ , como el tercer término de la expansión en series,

$$V = V_0 + V'(0)x + \frac{1}{2!}V''(x - x_0)^2 + \dots \quad (35)$$

De esta forma,  $k$  será la constante que acompañe este término. Para el Xe (potencial de Lennard-Jones Xe-Xe), el valor de  $k$  es el que sigue:

$$k_{Xe} = \frac{9 \times 2^{2/3} \varepsilon}{\sigma^2} \quad (36)$$

Mientras tanto, para determinar el valor de  $k$  para los átomos de hidrógeno, es necesario obtener la expansión en series del potencial de Morse, cuando la distancia entre los átomos es la distancia de equilibrio,  $r_m$ . De la misma forma, se obtiene el siguiente valor para  $k$ ,

$$k_H = 2\alpha^2 De \quad (37)$$

Las condiciones iniciales estarán determinadas, entonces, como la desviación, multiplicada por un número aleatorio, en torno al valor de equilibrio:

$$x(0) = s_x \times rnd + x_{eq} \quad (38-A)$$

$$p(0) = s_p \times rnd + p_{eq} \quad (38-B)$$

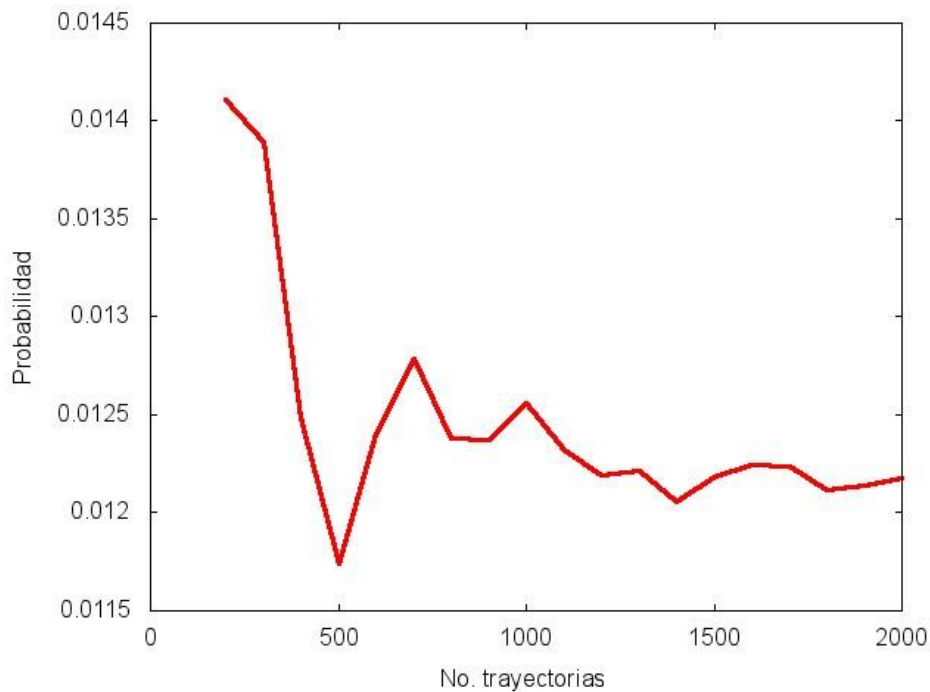
Donde  $s_x$  y  $s_p$  son las desviaciones estándar de la posición y el momento, respectivamente, y se calculan usando la Ecuación 22. La constante  $k$  es la misma para el cálculo de la posición y el momento, para cada uno de los dos átomos.  $rnd$  es el número real aleatorio, entre 0 y 1, que presenta distribución gaussiana, y  $x_{eq}$  y  $p_{eq}$  son los valores de equilibrio de la posición y el momento. La posición de equilibrio para el Xe, consiste en una separación entre los átomos de Xe igual a  $r_{eq}$  y entre los átomos de Xe y H, igual a un valor de 30 a.u. La posición de equilibrio entre los átomos de H depende de la distancia de enlace de equilibrio  $r_m$  (Ecuación 5). El momento de equilibrio de ambos átomos se escoge como cero.

Como una forma de determinar si la reacción entre los hidrógenos efectivamente ocurrió, se calcula la probabilidad de dicha reacción en el tiempo y para todas las trayectorias, de acuerdo a la siguiente expresión,

$$probabilidad\ reacción = \frac{no.\ veces\ que\ ocurre}{no.\ trayectorias \times tiempo} \quad (39)$$

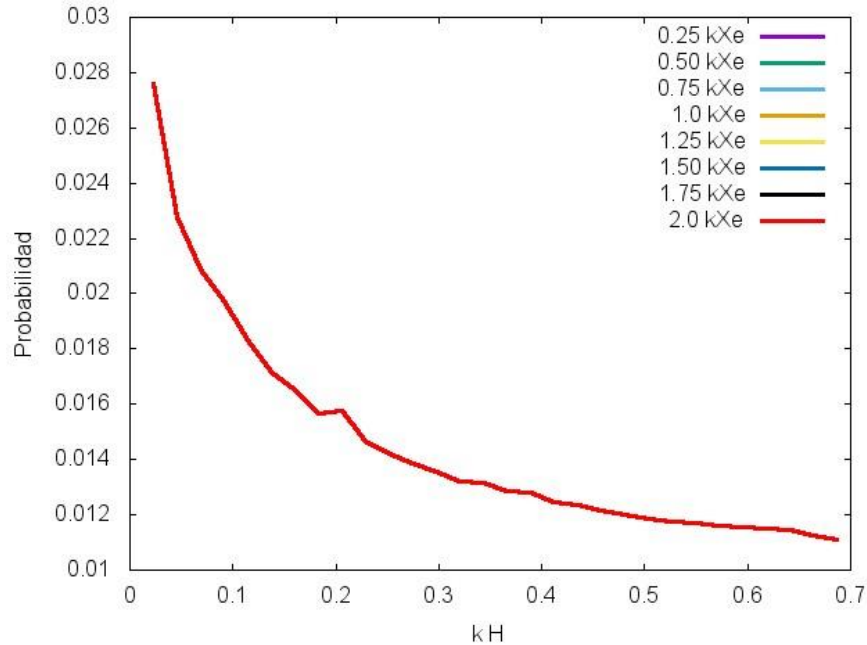
Donde se asume que la reacción ocurre cuando la energía total de los dos Hidrógenos se hace menor a la energía mínima del potencial de Morse,  $De$ .

Ahora, con el fin de obtener resultados estadísticamente confiables y adecuados, es necesario encontrar el número de trayectorias para el cual los datos obtenidos sean acertados, es decir, el punto en el cual los resultados dejen de cambiar, aunque siga incrementando el número de trayectorias. Para esto se grafica la probabilidad de reacción del Hidrógeno, con respecto al número de trayectorias empleadas para el cálculo (Figura 5). Se puede evidenciar que dicha estabilidad se encuentra a un número de trayectorias de aproximadamente 2000. Para este número de trayectorias, la probabilidad de reacción es inicialmente del 1,22%; con el término de amortiguamiento la probabilidad incrementa al 7,48%.



**Figura 5.** Determinación estadística del número de trayectorias adecuado. El cálculo de probabilidad para todas las trayectorias no incluye el término de amortiguamiento.

No sólo es necesario determinar el número de trayectorias adecuado para el cálculo, sino también las condiciones iniciales que permiten alcanzar la mayor probabilidad de reacción posible. De esta forma, la desviación estándar en la posición y el momento debe optimizarse con el fin de que el hidrógeno tenga una posibilidad mayor de reaccionar. Para esto, se analizó el cambio en la probabilidad para diferentes valores de la constante  $k$  del hidrógeno, donde se emplearon múltiplos del valor calculado de esta constante (Figura 6).



**Figura 6.** Optimización de las condiciones iniciales de los átomos de H. Se grafica la probabilidad de reacción contra valor de  $k$ . La probabilidad de reacción disminuye con el aumento de la constante  $k$  para el H, mientras la probabilidad no cambia con el valor de  $k$  para el Xe (las curvas se sobreponen).

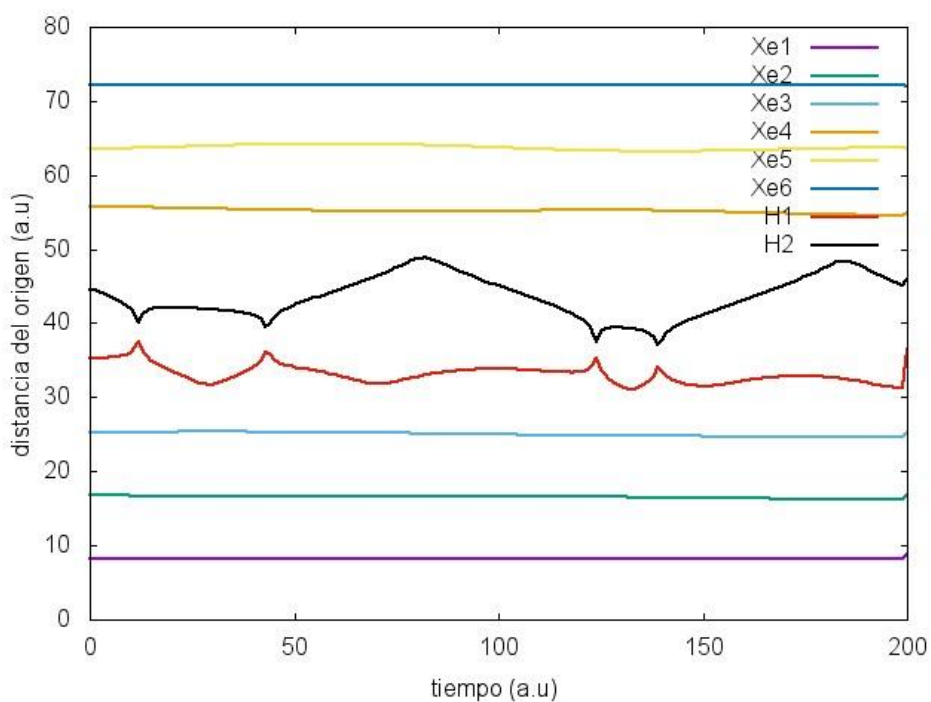
Se graficaron diferentes valores de la constante para el Xe, pero se observa que todas las curvas de cambio de  $k$  para el Hidrógeno son iguales, es decir, el cambio en la desviación de las condiciones iniciales del Xe no influye en la probabilidad de reacción del H.

Con lo anterior, se estima que el valor de la constante  $k$  óptima, para el hidrógeno debe ser lo más pequeña posible, con el fin de obtener una probabilidad mayor. Por ello, se escoge el valor de  $0.001k_H$ , siendo  $k_H$  la constante determinada con la Ecuación 37. El valor de la constante para el Xe se toma como la misma de la Ecuación 36. Estas condiciones, para un número de trayectorias de 2000, dan una probabilidad de reacción del 12,68%. En la Tabla 3 se muestran los parámetros optimizados y la probabilidad obtenida con ellos.

**Tabla 3.** Parámetros optimizados en el cálculo y probabilidad de reacción final

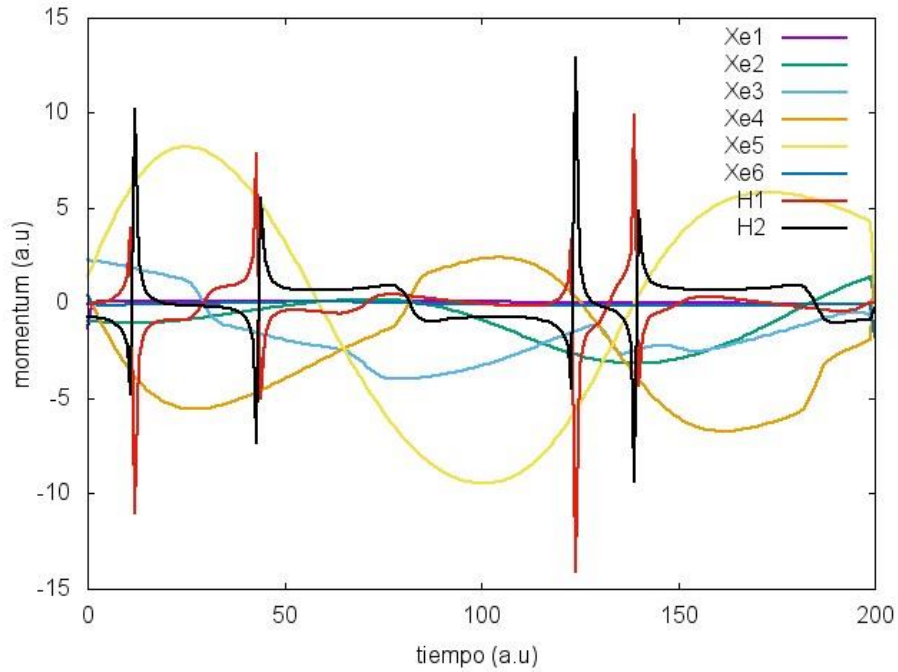
Parámetro optimizado	Valor
Condición de amortiguamiento	0.004p
$k_H$	$4.57 \times 10^{-4}$
$k_{Xe}$	$1.86 \times 10^{-4}$
No. trayectorias	2000
Probabilidad de reacción: 12,69%	

Con un número de trayectorias estadísticamente válido y las condiciones iniciales optimizadas, ahora es posible obtener resultados confiables. La posición de todos los átomos del sistema, Xe y H, con respecto al tiempo y para sólo una de las trayectorias, se muestra en la Figura 7.



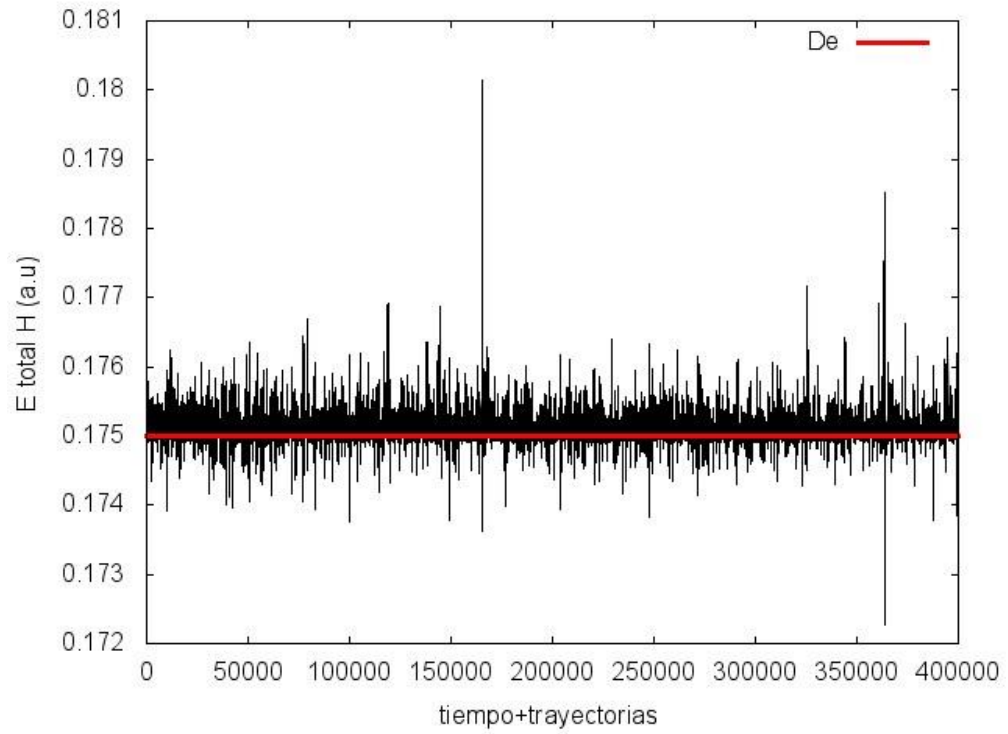
**Figura 7.** Posición de todos los átomos de Xe y H del sistema, con respecto al tiempo, para una trayectoria seleccionada.

Igualmente, se muestra el momento de cada átomo del sistema, con respecto al tiempo y para una sola trayectoria, en la Figura 8.



**Figura 8.** Momento para todos los átomos del sistema, con respecto al tiempo, para una trayectoria seleccionada.

La energía total de los dos átomos de hidrógeno se muestra en la Figura 7, con respecto al tiempo y para todas las 2000 trayectorias calculadas. Se muestra el valor de  $De$ , con el objetivo de evidenciar los tiempos en las distintas trayectorias en donde los átomos de H alcanzan la energía suficiente para formar el enlace.



**Figura 9.** Energía total para los átomos de hidrógeno, comparada con el mínimo de la curva de potencial de Morse (*De*).



## 2.6 Discusión

Para poder plantear las ecuaciones de movimiento, es necesario determinar qué tipo de potenciales se va a utilizar, pues la forma de las ecuaciones dependerá de esto. Para la interacción Xe-Xe se escogió el potencial de Lennard-Jones debido a la naturaleza repulsiva las interacciones entre gases raros (Islampour, Gharibi, & Khavaninzadeh, 2011), como lo es esta; el potencial de Lennard-Jones representa adecuadamente esta interacción de tipo Van der Waals. Por otro lado, el potencial de Morse se escogió para los hidrógenos, debido a que en este estudio se deseaba analizar la formación del enlace entre ambos átomos, y dicho potencial facilita el estudio del comportamiento de enlaces covalentes diatómicos (Lim, 2003). Mientras tanto, parecía adecuado representar la interacción Xe-H con un potencial calculado con el software Gaussian, puesto esto podría describir una interacción mayor que la predicha por Lennard-Jones. Este potencial calculado fue del tipo CCSD, con base DGDZVP, la cual era la única combinación de método ab initio y base permitidas para esta interacción en el programa. Como se mencionó anteriormente el método escogido es el de clúster acoplado, con excitación individual y doble, el cual es el adecuado para sistemas de muchos electrones, como este. Mientras tanto, la base empleada utiliza la teoría del funcional de densidad (DFT) con orbitales Gaussianos y, al mismo tiempo, pertenece al conjunto de bases de otras valencias divididas (Ramachandran, Deepa, & Namboori, 2008).

Como se observa en la Figura 3, se compararon las superficies de energía potencial de los dos últimos potenciales, con el fin de determinar si efectivamente el potencial de Gaussian era el más indicado para dicha interacción. Se sabe que entre más profundo es el pozo de potencial, la interacción entre los dos átomos en cuestión es mayor, pues una energía de equilibrio menor indica un comportamiento menos repulsivo entre ellos. Como el pozo de potencial es mayor para el potencial de Lennard-Jones, se asumió que este representaba mayor interacción entre los átomos de Xe y H, y por eso se eligió como el más adecuado.

Después de plantear las ecuaciones de movimiento del sistema (Ecuaciones 26, 30 y 31) y observar el comportamiento de la energía del mismo, es posible darse cuenta que la energía que los hidrógenos pierden al interactuar con los átomos de Xe adyacentes puede retornar otra vez a estos, pues el planteamiento inicial de las ecuaciones no permite que la energía perdida abandone el sistema. Lo anterior disminuye la probabilidad de que los hidrógenos reaccionen entre sí, pues lo que se busca con la cavidad diseñada es que los hidrógenos pierdan energía en su interacción con el Xe, hasta que el exceso de energía se disipe hasta alcanzar una energía por debajo del umbral de disociación de enlace H-H. Si la energía se recupera puede que la molécula de H<sub>2</sub> formada se separe de nuevo o que nunca se forme, si es que la energía se recupera otra vez antes de que llegue al mínimo deseado. Por lo anterior, se propone la adición de una condición de amortiguamiento. Asumiendo que los átomos de Xe se comportan como osciladores armónicos, es posible adicionar un término de fricción en la interacción de los

átomos de Xe 1 y 6, con la pared rígida, lo cual se traduce en que el sistema pierda algo de su energía en dichas paredes, en lugar de que esta retorne de nuevo a los hidrógenos e impida la consecución de la reacción. Así, la fricción para un oscilador armónico amortiguado toma la forma de la Ecuación 32 y el estudio de diferentes magnitudes de dicho término, dependiente de la velocidad, se muestra en la Figura 4. Como el sistema pierde energía con el tiempo, el movimiento del oscilador armónico, en este caso el átomo de Xe no. 2, se ve reducido, y la oscilación pierde amplitud gradualmente con el tiempo. En este sistema en particular, no existe mucha diferencia en el amortiguamiento producido por la fricción adicionada, en el rango en el cual el sistema es todavía estable (valores superiores a 0.05 desestabilizan al sistema), lo que se traduce en un cambio insignificante en la probabilidad de reacción del hidrógeno. El valor de 0.004 es escogido inicialmente y, por lo anterior, no se ve la necesidad de cambiarlo.

Asimismo, se sabe que en un sistema real existen infinitos estados posibles de los cuales parte el sistema, es decir, hay un número infinito de estados iniciales del sistema, con diferentes combinaciones de posibles valores de momento y posición de cada uno de los átomos. Ante la imposibilidad de establecer dicho número infinito de condiciones iniciales, en teoría, entre mayor sea el número de estados iniciales analizado, más exacto será el cálculo. Sin embargo, esto sería muy costoso e ineficiente en términos computacionales, puesto que a partir de cierto número de condiciones iniciales (en este caso, determinadas por el número de trayectorias que se corren) la probabilidad no debería cambiar significativamente, y esta será muy similar a la que se obtenga con un número mayor de trayectorias, que representaría un costo computacional mucho mayor al primero. Por lo anterior, un análisis como el presentado en la Figura 5 permite determinar cuál es el número de trayectorias que proporciona un resultado confiable y que no requiera un tiempo de cómputo demasiado grande.

Como se mencionó, los estados iniciales se determinan tomando en cuenta que los átomos del sistema actúan como osciladores armónicos simples, sus posiciones y momentos iniciales varían alrededor de un valor de equilibrio que, para la posición, corresponde a aquella separación interatómica donde la energía potencial alcanza un mínimo, es decir, en el equilibrio los átomos estarán separados por una distancia para la cual la energía de interacción entre ellos sea mínima. Adicionalmente, se asume que esta variación en las condiciones iniciales presenta una distribución gaussiana alrededor del equilibrio, puesto que lo más probable es que el sistema parta del equilibrio, mientras que los valores más alejados de este, hacia ambos extremos, serán cada vez menos probables (distribución gaussiana).

Ahora, contando con las ecuaciones de movimiento adecuadas del sistema y las condiciones iniciales más cercanas a la situación real, es posible responder a una de las cuestiones más importantes de este proyecto, ¿la reacción  $H+H \rightarrow H_2$  realmente se está llevando a cabo? Para responder esto es adecuado calcular la probabilidad de que dicha reacción ocurra; si esta es muy baja, la formación de enlace entre los hidrógenos no es significativa, y no sería posible afirmar con certeza

que la reacción es facilitada por la cavidad propuesta. Sin embargo, la probabilidad de reacción, calculada sobre el tiempo en todas las trayectorias posibles, mediante la Ecuación 39, resultó ser lo suficientemente grande, del 7,48%, por lo cual se puede afirmar que la reacción efectivamente si se está llevando a cabo y la cavidad modelada incrementa la probabilidad de que esta se dé. Se puede afirmar que ocurre la reacción en un momento dado, cuando la energía de los dos hidrógenos se hace menor a la constante  $D_e$  o  $\epsilon_{morse}$  en la Ecuación 5. Esta constante representa la energía mínima en la superficie de energía potencial de morse, es decir, la energía mínima que pueda existir en la interacción H-H: la energía de formación del enlace. De esta forma, en el momento en el que el sistema H-H alcance dicha energía, se asume que la energía de dichos átomos se redujo lo suficiente en la interacción con la cavidad de Xe, para formar el enlace deseado. Mientras tanto, un análisis de la distancia interatómica es menos preciso en la determinación de la formación del enlace, pues los dos átomos de H pueden alcanzar fácilmente la distancia de enlace, sin que esto implique que dicho enlace se haya formado; por esto se prefiere un análisis energético de la reacción.

Con el fin de optimizar este valor y obtener la máxima probabilidad posible, es necesario encontrar las condiciones iniciales que permitan que la posibilidad de reacción sea mayor. Para esto, se analiza el cambio de la probabilidad con respecto al cambio en el valor de la constante  $k$  de los dos tipos de átomos, en la Figura 6. Según la Ecuación 22, la desviación de la posición y el momento, en torno al equilibrio, dependen inversa y directamente de la frecuencia angular,  $\omega$ , que, a su vez, depende directamente de la constante  $k$ . Por ello entre menor sea dicha constante, la desviación en la posición es mayor y en el momento, menor. Esto se traduce en un sistema donde es posible encontrar los átomos en una distribución espacial inicial más amplia, mientras que la distribución de velocidad de los mismos será más reducida. Esto significa que la condición inicial de momento no será muy diferente a cero y los átomos inicialmente estarán prácticamente en reposo, la mayoría de las veces. Como, de acuerdo a la Figura 6, la desviación en las condiciones iniciales del Xe no afecta mucho la probabilidad de reacción, será la desviación en el momento y posición iniciales del H, el cual está más directamente implicado en la reacción, lo que afectará la formación del enlace. De esta forma, conviene que los átomos de H comiencen la reacción lo más cercano posible al reposo. Por ello, se escoge un valor de  $k$  del H lo bastante bajo, de 0,001 y la constante de Xe no se cambia. Estas condiciones iniciales permiten obtener una probabilidad del 12,68%, la cual es lo suficientemente alta para que sea posible afirmar que la reacción se lleva a cabo un número de veces significativo.

Es importante analizar, también, la distribución del momento y la posición de todos los átomos, a lo largo del tiempo estudiado. En la Figura 7, se puede observar que, para la trayectoria seleccionada, los átomos de Xe no se mueven significativamente, en comparación con los de H, pues al ser comparativamente mucho más grandes, su movimiento se ve menos afectado por la distribución en la cavidad, que para el hidrógeno. Se observa que, en repetidas ocasiones, los átomos de H se acercan, lo cual puede indicar que es en esos momentos en donde el enlace se está formando.

Los átomos de Xe en los extremos de la cavidad (no.1 y no. 6) prácticamente no se mueven, pues gran parte de su energía es absorbida por las paredes rígidas.

Por otro lado, en la Figura 8 se observa, para la trayectoria seleccionada, el cambio en el momento de todos los átomos, con respecto al tiempo. Se observa que son los átomos de H los que presentan cambios más grandes de velocidad, siendo esta cercana a 0 en algunos momentos, y luego aumentando rápidamente en otros. Los átomos de Xe que parecen tener cambios más grandes en su velocidad son los no. 5, no.3 y no.4, debido a sus condiciones iniciales en esta trayectoria en particular, y a que los dos últimos presentan una interacción directa con los átomos de H. Mientras tanto, los átomos de Xe no.1 no.6 presentan un momento casi constante de cero, pues gran parte de su energía cinética es absorbida por las paredes rígidas.

Al comparar las figuras 7 y 8, las cuales corresponden a la misma trayectoria, puede notarse que la primera presenta ciertos máximos en las curvas correspondientes al movimiento de los átomos de hidrógeno. El momento, por su parte, es proporcional a la velocidad, que corresponde a la primera derivada de la posición. Por lo tanto, es de esperarse que en los máximos de las curvas de la posición del hidrógeno la derivada de la misma sea cero, y en consecuencia también lo sea el momento. Se espera, de igual forma, que antes de llegar a este punto con posición máxima, el momento aumente rápidamente hasta alcanzar un valor máximo, para después disminuir rápidamente a cero en el punto de posición máxima, que es el comportamiento que puede observarse en la figura 8.

Finalmente, al analizar la Figura 9, la cual muestra la energía total del H para todas las trayectorias, se puede observar que el umbral de energía mínima,  $D_e$ , es superado en un número de veces significativo, en todas las trayectorias estudiadas.

De esta forma, la investigación permitió la solución al problema planteado, al determinar que la probabilidad de la reacción de formación de hidrógeno molecular era facilitada por la cavidad de Xe, al presentarse una probabilidad relativamente alta de reacción. Asimismo, tanto el objetivo general como los específicos fueron alcanzados, pues los resultados obtenidos permitieron entender el comportamiento energético y dinámico de los dos átomos de hidrógeno y de la cavidad de Xe en el tiempo, cuyas condiciones iniciales habían sido optimizadas, como se evidencia en las figuras 7, 8 y 9. Los objetivos específicos también fueron alcanzados. Las ecuaciones de movimiento completas fueron planteadas, dependiendo del tipo de interacción entre los átomos del sistema, y se encontraron sus correspondientes soluciones numéricas, haciendo uso del programa en Fortran descrito (Anexos). Sin embargo, no se emplearon potenciales *ab initio*, como se planteó, puesto que se demostró que el potencial de Lennard-Jones era el más indicado para la interacción H-H, al compararlo con el potencial calculado con Gaussian, mientras que para los otros se determinó desde el principio que los potenciales más adecuados eran el de Lennard-Jones y Morse, para las interacciones Xe-Xe y H-H, respectivamente. Finalmente, se realizó el análisis del comportamiento del sistema con respecto al tiempo, como se mencionó anteriormente, y se mostró que efectivamente la

reacción de formación de hidrógeno molecular se presentó en la cavidad de Xe. Así pues, el proyecto permitió resolver la pregunta problema y fue realizado de forma eficiente, pues se obtuvieron resultados importantes, empleando tiempos de cómputo relativamente pequeños. El modelo sigue siendo demasiado ideal y no considera muchos aspectos que podrían presentarse en un sistema real, como el hecho de que se unidimensional, pero esto requeriría tiempos de cómputo mucho mayores, así como un análisis más cuántico del sistema, que ya podría realizarse en estudios posteriores.

## 2.7 Conclusiones

El objetivo general del proyecto fue alcanzado, al obtenerse un modelo matemático que explicara el comportamiento energético y dinámico de la interacción entre dos átomos de hidrógeno, en una cavidad de xenón líquido. Para lograr esto, se plantearon las ecuaciones de movimiento que predecían el comportamiento del sistema en estudio, en términos de las interacciones energéticas entre los átomos de xenón e hidrogeno. Además, las soluciones numéricas a las ecuaciones de movimiento se hallaron mediante el desarrollo de un programa en Fortran, donde no se empleó un potencial *ab initio* para la interacción Xe-H, como se pensaba inicialmente, sino un potencial de Lennard-Jones pues este último presentaba un pozo de potencial más profundo.

Tras realizar el respectivo análisis del comportamiento del sistema con respecto al tiempo, con las soluciones numéricas obtenidas, se demostró, exitosamente, que la cavidad propuesta de Xe líquido a bajas temperaturas facilita la reacción de formación de hidrógeno molecular, obteniéndose una probabilidad lo suficientemente alta del 12.68%, entre todas las trayectorias empleadas. Igualmente, se determinaron las condiciones iniciales óptimas para lograr una probabilidad de reacción mayor, y se observó que la constante  $k$ , para la desviación de la posición y momento del hidrógeno, presentaba una relación inversamente proporcional con la probabilidad de reacción, de modo que emplear sistemas con una constante  $k$  más pequeña, es decir, donde la desviación en la posición, con respecto a la posición de equilibrio de energía mínima, sea amplia y la desviación en el momento, con respecto a cero, sea estrecha o el hidrógeno esté inicialmente muy cerca del reposo.

Asimismo, se observó que el comportamiento de los átomos que componen el sistema era el esperado. Los átomos de Xe presentan un movimiento espacial y momentos mucho menores que el hidrógeno, debido a que son comparativamente de mayor tamaño. Aunque el movimiento de los átomos de Xe y H dependa en gran parte de las condiciones iniciales de la trayectoria dada, es posible afirmar que el movimiento de los átomos de Xe que interactúan con el H directamente, así como su velocidad, suelen ser mayores que en los otros átomos, puesto que el hidrógeno debe entregar una parte de su energía a estos átomos, con el fin de que esta se vea disminuida hasta alcanzar el mínimo necesario para la reacción deseada. El movimiento suele ser menor para los últimos átomos de la cavidad, los cuales pierden una parte de su energía debido a la fricción con las paredes rígidas. Esto es importante para evitar que dicha energía retorne a los átomos de hidrógeno y la reacción no pueda llevarse a cabo.

## 2.8 Recomendaciones

Se recomienda estudiar un sistema mucho más realista de dos o tres dimensiones puesto que, por cuestiones de complejidad y tiempo, se escogió un sistema muy simple de una sola dimensión, el cual no es muy cercano a la conformación real del xenón líquido frío. De igual forma, es necesario emplear parámetros de equilibrio que se acerquen más a las condiciones reales del Xe en este estado.

Uno de los sistemas recomendados para un análisis mucho más cercano al caso real, es una cavidad circular, donde 6 o más átomos de Xe se encuentren limitados espacialmente por una circunferencia, y los átomos de H estén rodeados por estos. La complejidad de este sistema es mucho mayor a la usada, puesto que es necesario emplear numerosas capas de otros átomos de Xe, con el fin de que los átomos de Hidrógeno puedan permanecer contenidos en la cavidad y no encuentren la oportunidad de salir de la misma, debido a las relativamente grandes distancias entre los átomos de Xe. Este tipo de sistema requiere cálculos más sofisticados y tiempos mucho mayores de cómputo. Igualmente, sería interesante investigar un sistema mucho más real, usando una matriz mucho más grande de Xe líquido, donde las distribuciones empleadas sean las observadas en la realidad.

Igualmente se recomienda, con el fin de realizar un cálculo más cercano a un sistema real, hacer un estudio cuántico o semiclásico del sistema, puesto que, aunque la mecánica clásica permita darse una idea del comportamiento dinámico y energético del sistema, un estudio del tipo mencionado permitiría obtener resultados más exactos, sobre todo en cuanto al comportamiento de un átomo tan pequeño como el Hidrógeno.

### 3 Bibliografía

- Atkins, P., & Paula, J. de. (2010). *Atkins' Physical Chemistry, 9th edition*. OUP Oxford.
- Brown, T. E., LeMay, E. H., Bursten, B. E., Murphy, C., & Woodward, P. (2011). *Chemistry the Central Science 12th edition*. Prentice Hall.
- Bug, A. L. R., Grossman, E. L., Morgan, D. D., & Berne, B. J. (1992). Diffusion-limited reactions in spherical cavities. *The Journal of Chemical Physics*, 96(12), 8840. <http://doi.org/10.1063/1.462241>
- Carpenter, B. K. (2014). Effect of a chiral electrostatic cavity on product selection in a reaction with a bifurcating reaction path. *Theoretical Chemistry Accounts*, 133(8), 1525. <http://doi.org/10.1007/s00214-014-1525-2>
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2012). *Chemistry, 11th Edition*. Florida, USA: McGraw-Hill Education.
- Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., & Laloe, F. (1991). *Quantum Mechanics, Volume 1*. Michigan: Wiley.
- Cramer, C. J. (2002). *Essentials of Computational Chemistry. Theories and models*. Baffins Lane, Chichester: John Wiley & Sons, LTD.
- Gear, C. W. (1965). Hybrid Methods for Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics Series B Numerical Analysis*, 2(1), 69–86. <http://doi.org/10.1137/0702006>
- Godbout, N., & Salahub, D. (1992). Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation. *Can J. Chem.*, 70, 560.
- Goldstein, H., Poole, C. P., & Safko, J. L. (2002). *Classical Mechanics*. Addison Wesley.
- Gonzales-Platas, J., Breton, J., & Girardet, C. (1993). Atom confinement in helicoidal cavities. *The Journal of Chemical Physics*, 98(4), 3389. <http://doi.org/10.1063/1.464058>
- Greenspan, D. (2008). *Numerical Solution of Ordinary Differential Equations: for Classical, Relativistic and Nano Systems*. John Wiley & Sons.
- Gruen, D. M., Gaudio, S. L., McBeth, R. L., & Lerner, J. (1974). Application of matrix isolation spectroscopy to quantitative sputtering studies. I. Energies



and oscillator strengths of the resonance transitions of gold atoms isolated in noble gas matrices. *J. Chem. Phys.*, 89.

Hand, L. N., & Finch, J. D. (1998). *Analytical Mechanics* (Vol. 13). Cambridge University Press.

Harrison, J., & Williamson, B. (2005). Magnetic Circular Dichroism and Absorption Spectra of Phosphinidene in Noble-Gas Matrices. *J. Phys. Chem.*, 1343-1347.

Hulburt, H. M., & Hirschfelder, J. O. (1941). Potential Energy Functions for Diatomic Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 9(1), 61. <http://doi.org/10.1063/1.1750827>

Islampour, R., Gharibi, M., & Khavaninzadeh, A. (2011). A comparative study of intermolecular potential energy functions proposed for the rare gas dimers. *Journal of Structural Chemistry*, 52(4), 664–674. <http://doi.org/10.1134/S0022476611040044>

Jones, J. E. (1924). On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 106(738), 463–477. <http://doi.org/10.1098/rspa.1924.0082>

Karimi, B., & Enders, D. (2006). New N-heterocyclic carbene palladium complex/ionic liquid matrix immobilized on silica: application as recoverable catalyst for the Heck reaction. *Organic Letters*, 8(6), 1237–40. <http://doi.org/10.1021/ol060129z>

Kiviniemi, T., Pettersson, M., Khriachtchev, L., Räsänen, M., & Runeberg, N. (2004). Formation of HXeO in a xenon matrix: indirect evidence of production, trapping, and mobility of XeO (1(1)Sigma+) in solid Xe. *The Journal of Chemical Physics*, 121(4), 1839–48. <http://doi.org/10.1063/1.1766008>

Legrand, Y.-M., van der Lee, A., & Barboiu, M. (2010). Single-Crystal X-ray Structure of 1,3-Dimethylcyclobutadiene by Confinement in a Crystalline Matrix. *Science*, 329(5989), 299–302. <http://doi.org/10.1126/science.1188002>

Lerner, R. G., & Trigg, G. L. (2005). *Encyclopedia of Physics, 3rd Edition*. New Paltz, New York: Wiley.

Levine, I. N. (2008). *Physical chemistry*. McGraw-Hill.

Levy, H., & Baggott, E. A. (1950). *Numerical Solutions of Differential Equations*. Dover Publications.

Lewars, E. G. (2010). *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and*

*Applications of Molecular and Quantum Mechanics* (Vol. 10). Springer Science & Business Media.

- Lim, T.-C. (2003). The Relationship between Lennard-Jones (12-6) and Morse Potential Functions. *Zeitschrift Für Naturforschung A*, 58(11). <http://doi.org/10.1515/zna-2003-1104>
- McQuarrie, D. A., & Simon, J. D. (1997). *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. University Science Books.
- Morse, P. M. (1929). Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Physical Review*, 34(1), 57–64. <http://doi.org/10.1103/PhysRev.34.57>
- Nakamura, K., Masaki, N., Okamoto, M., Sato, S., & Shimokoshi, K. (1987). Free radicals formed by reaction of germane with hydrogen atoms in xenon matrix at very low temperatures. *The Journal of Chemical Physics*, 86(9), 4949. <http://doi.org/10.1063/1.452665>
- Pellow, R., & Vala, M. (1989). The external heavy atom effect: Theory of spin–orbit coupling of alkali and noble metals in rare gas matrices. *J. Chem. Phys*, 5612.
- Pignataro, B. (2012). *New Strategies in Chemical Synthesis and Catalysis*. Weinheim, Alemania: John Wiley & Sons.
- Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., & Flannery, B. P. (1992). *Numerical Recipes in Fortran 77, The Art of Scientific Computing, Second Edition*. Nueva York: Press Syndicate of the University of Cambridge.
- Quapp, W. (2004). How does a reaction path branching take place? A classification of bifurcation events. *Journal of Molecular Structure*, 695-696, 95–101. <http://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.10.034>
- Ramachandran, K., Deepa, G., & Namboori, K. (2008). *Computational Chemistry and Molecular Modeling. Principles and Applications*. Berlin : Springer-Verlag
- Tang, K. T., & Toennies, J. P. (2003). The van der Waals potentials between all the rare gas atoms from He to Rn. *The Journal of Chemical Physics*, 118(11), 4976. <http://doi.org/10.1063/1.1543944>
- Thompson, D. L. (1998). *Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computations in Chemistry*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Tsonis, C. P. (1984). Catalysis on Polymeric Matrices. *Journal of Chemical Education*, 61(6), 479. <http://doi.org/10.1021/ed061p479>

- Tuckerman, M. E. (2010). *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*. New York: Oxford University Press.
- Xantheas, S. S., & Werhahn, J. C. (2014). Universal scaling of potential energy functions describing intermolecular interactions. I. Foundations and scalable forms of new generalized Mie, Lennard-Jones, Morse, and Buckingham exponential-6 potentials. *The Journal of Chemical Physics*, 141(6), 064117. <http://doi.org/10.1063/1.4891819>
- Zill, D. (2009). *Ecuaciones Diferenciales con Aplicaciones de Modelado*. Cengage Learning.

## 4 ANEXOS

Cada uno de los cuatro subprogramas del código Fortran empleado en este proyecto, se muestra a continuación.

### ANEXO 1: CÓDIGO DEL PROGRAMA PRINCIPAL, rtl.for

```
c      rtl.for
c      Model: Two H atoms restricted within a one-dimension Xe cluster
c
c
c      integer,parameter :: ntimeavg=200
c
c      real*8 init,xprom,gprom,Eprob,desvratio
c      real*8 totenergy,tenergy,penergy,Henergy,yprom,XeE
c      real*8 Hdist,Xedist1,Xedist2
c
c      dimension init(16),xprom(ntimeavg,16),gprom(ntimeavg,16),yprom(16)
c      integer itraj,i,j,Ecount,Ettotal
c
c      Set trajectories and number of steps
c      ntraj=500
c      nstep=20000
c
c      init=0.d0
c      Ettotal=0
c      gprom=0.d0
c
c      do itraj=1,ntraj
c
c      generates the initial conditions and calls gear
c
c      xprom=0.d0
c      call icgen(itraj,init,desvratio)
c      call gear(init,xprom,Ecount)
c
c      gprom=gprom+xprom
c      Ettotal=Ettotal+Ecount
c
c      do i=1,ntimeavg
c          yprom=0.d0
c          do j=1,16
c              yprom(j)=xprom(i,j)
c          end do
c          totenergy=tenergy(yprom)+penergy(yprom)
c          XeE=totenergy-Henergy(yprom)
c          Hdist=yprom(8)-yprom(7)
c          write(90,*) Hdist,Xedist1,Xedist2
c          write(70,*) itraj,i,Henergy(yprom),totenergy,XeE,penergy(yprom),
c          . tenergy(yprom)
c          write(80,*) yprom
c      end do
c  end do
```

```

gprom=gprom/dfloat(ntraj)
Eprob=Ettotal/dfloat(ntraj*nstep)
write(30,*) Eprob,Ettotal,desvratio

```

```

stop
end

```

```

-----
c Random number generator
-----

```

c "Minimal" random number generator of Park and Miller with Bays-Durham shuffle and added safeguards. Returns a uniform random deviate between 0.0 and 1.0 (exclusive of the endpoint values). Call with idum a negative integer to initialize; thereafter, do not alter idum between successive deviates in a sequence. RNMX should approximate the largest floating value that is less than 1.

```

FUNCTION ran1(idum)
DOUBLE PRECISION ran1,AM,EPS,RNMX
INTEGER idum,IA,IM,IQ,IR,NTAB,NDIV
PARAMETER (IA=16807,IM=2147483647,AM=1.d0/IM,IQ=127773,
. IR=2836,NTAB=32,NDIV=1+(IM-1)/NTAB,EPS=1.2d-7,RNMX=1.d0-EPS)
INTEGER j,k,iv(NTAB),iy
SAVE iv,iy
DATA iv /NTAB*0/, iy /0/
if (idum.le.0.or.iy.eq.0) then
  idum=max(-idum,1)
  do j=NTAB+8,1,-1
    k=idum/IQ
    idum=IA*(idum-k*IQ)-IR*k
    if (idum.lt.0) idum=idum+IM
    if (j.le.NTAB) iv(j)=idum
  enddo
  iy=iv(1)
end if
k=idum/IQ
idum=IA*(idum-k*IQ)-IR*k
if (idum.lt.0) idum=idum+IM
j=1+iy/NDIV
iy=iv(j)
iv(j)=idum
ran1=min(AM*iy,RNMX)

return
END

```

```

-----
c Gaussian random number generator
-----

```

c USES ran1  
c Returns a normally distributed deviate with zero mean and unit variance, using ran1(idum) as the source of uniform deviates.

```

function gasdev(idum)
INTEGER iset,idum
DOUBLE PRECISION gasdev

```

```

CU   USES ran1
      DOUBLE PRECISION fac,gset,rsq,v1,v2,ran1
      SAVE iset,gset
      DATA iset/0/

c     if (idum.lt.0) iset=0   !Reinitialize
      if (iset.eq.0) then
1     v1=2.d0*ran1(idum)-1.d0
      v2=2.d0*ran1(idum)-1.d0
      rsq=v1**2+v2**2
      if(rsq.ge.1.d0.or.rsq.eq.0.d0)goto 1
      fac=sqrt(-2.d0*log(rsq)/rsq)
      gset=v1*fac
      gasdev=v2*fac
      iset=1
      else
      gasdev=gset
      iset=0
      end if
      return
      END

c-----
c Initial conditions generator
c-----
C Determinates the init matrix, which contains the initial position and
momenta for the system
      subroutine icgen(j0,init,desvratio)
      real*8  init,tXe,Dmax,x1H,x2H,p0,sig0,hsize
      real*8  xem,eps2,sig2,kdesv2,wdesv2,desvx2,desvp2,multXe,multH
      real*8  rmH,mH,alpha,deH,kdesv2H,wdesv2H,desvx2H,desvp2H,desvratio
      real*8  num,gasdev,ran1
      dimension tXe(6),init(16)
      integer j1,j0

c
      tXe=0.d0

c
c  Initializes all of the parameters needed which are also in initializer
but cannot be called properly
c
      xem=238814.30d0
      eps2=7.31d-4
      sig2=7.49d0
      p0=0.d0
      sig0=8.40724074184d0
      hsize=30.d0

      deH=0.175d0
      alpha=1.143d0
      rmH=1.251d0
      mH= 1836

c  standard deviation of gaussian distribution
      kdesv2=(9.d0*(2.d0**(2/3))*eps2)/(sig2**2)
      wdesv2=sqrt(kdesv2/xem)
      desvx2=sqrt(1/(2.d0*xem*wdesv2))

```

```

desvp2=sqrt(xem*wdesv2/2)

c Distance of equilibrium for each Xe atom
tXe(1)=sig0
tXe(2)=tXe(1)+sig0
tXe(3)=tXe(2)+sig0
tXe(4)=tXe(3)+hsize
tXe(5)=tXe(4)+sig0
tXe(6)=tXe(5)+sig0

c standard deviation of gaussian distribution Hydrogen

kdesv2H0=2.d0*(alpha**2)*deH
kdesv2H=kdesv2H0*0.001

wdesv2H=sqrt(kdesv2H/mH)
desvx2H=sqrt(1/(2.d0*mH*wdesv2H))
desvp2H=sqrt(mH*wdesv2H/2)

c Hydrogen equilibrium positions
x1H=tXe(3)+(hsize/2.0d0-4.0d0*rmH)
x2H=tXe(4)-(hsize/2.0d0-4.0d0*rmH)

c Maximum disance of last Xe
Dmax=tXe(6)+sig0

j1=2*(j0-1)
c-----
c initial position
c-----
c Xenon atoms
do i=1,6
num=gasdev(j1+i)
init(i)=desvx2*num + tXe(i)
end do

c Hydrogen atoms
init(7)=desvx2H*gasdev(j1+200) + x1H
init(8)=desvx2H*gasdev(j1+250) + x2H
c-----
c initial momentum
c-----
do i=9,14
num=gasdev(j1+i+10)
init(i)=desvp2*num + p0
end do

c Hydrogen atoms
init(15)=desvp2H*gasdev(j1+300)
init(16)=desvp2H*gasdev(j1+350)

return
end

```

## ANEXO 2: CÓDIGO DE LA SUBROUTINA QUE INICIALIZA PARÁMETROS NECESARIOS PARA EL CÁLCULO, initializer.for

```
subroutine initializer
implicit real*8(a-h,o-z)

include 'commonb.for'
c
c   real*8 kdesv,wdesv,desvx,desvp,sigeq,hbox
c
c   pi=dacos(-1.d+00)
c   neq = 16
c   nstep= 20000

c   Constant mass
c
c   xem=131.0d0

c   time
c
c   h=5.d0

C-----
c   data for Lenard-Jones potential
C-----
c
c   mp= 1836
c   a0=0.529

c   Lenard-Jones Parameters
c   eps=7.31d-4
c   sig=7.49d0
c   rad_at=9.56d0
c   xem_at=238814.30d0

c   Xe-H interaction
c   mH=mp
c   epsH=1.415d-4
c   sigH=6.425d0

C-----
c   data for morse potential
C-----
c
c   Morse Parameters
c   de=0.175d0
c   alpham=1.143d0
c   rmH=1.251d0

C-----
c   initial conditions
C-----
c
c   peq=sqrt(2.d0*eps/xem_at)
```



```

sigeq=8.40724074184d0
hbox=30.d0
c standard deviation of gaussian distribution
kdesv=(9.d0*(2.d0**(2/3))*eps)/(sig**2)
wdesv=sqrt(kdesv/xem_at)
desvx=sqrt(1/(2.d0*xem_at*wdesv))
desvp=sqrt(xem_at*wdesv/2)
c
Dmax=80.4434445d0
c-----
c data for integrator algorithms
c-----
c data for runge kutta integration
b11= 1.0d0/3.0d0
b21=-1.0d0/3.0d0
b22= 1.0d0
b31= 1.0d0
b32=-1.0d0
b33= 1.0d0
w1= 1.0d0/8.0d0
w2= 3.0d0/8.0d0
w3= 3.0d0/8.0d0
w4= 1.0d0/8.0d0
c
c data for hybrid gear routine
ga02= 153.0d0/128.0d0
ga01= 25.0d0/16.0d0
ga00=-225.0d0/128.0d0
gb02= 45.0d0/128.0d0
gb01= 75.0d0/32.0d0
gb00= 225.0d0/128.0d0
c
c alpha1=-0.5 for stability
ga12= (15.0d0/16.0d0)-0.5d0*(29.0d0/32.0d0)
ga11= (-1.0d0)-0.5d0*(1.0d0)
ga10= (17.0d0/16.0d0)-0.5d0*(-61.0d0/32.0d0)
gb12= (5.0d0/16.0d0)-0.5d0*(43.0d0/160.0d0)
gb11= (11.0d0/12.0d0)-0.5d0*(41.0d0/24.0d0)
gb10= (-11.0d0/16.0d0)-0.5d0*(31.0d0/32.0d0)
gg10= (4.0d0/3.0d0)-0.5d0*(-2.0d0/15.0d0)
c
c alpha2=1.0, beta=9/56
beta= 9.0d0/56.0d0
ga22= 1.5d0*(29.0d0/32.0d0)+beta*(-45.0d0/4.0d0)
ga21= 1.5d0*(1.0d0)+beta*(0.0d0)
ga20= 1.5d0*(-61.0d0/32.0d0)+beta*(45.0d0/4.0d0)
gb22= 1.5d0*(43.0d0/160.0d0)+beta*(-71.0d0/20.0d0)
gb21= 1.5d0*(41.0d0/24.0d0)+beta*(-16.0d0)
gb20= 1.5d0*(31.0d0/32.0d0)+beta*(-3.0d0/4.0d0)
gg20= 1.5d0*(-2.0d0/15.0d0)+beta*(-16.0d0/5.0d0)
gg21= beta*1.0d0

```

```

c
    return
end

```

### ANEXO 3: CÓDIGO DE LA SUBROUTINA QUE CONTIENE LAS ECUACIONES DE MOVIMIENTO, deriv.for

```

c
deriv.for
subroutine deriv(f,y)
c
    implicit real*8(a-h,o-z)
    integer,parameter :: numXe=6, numH=2

    real*8 Xedist(numXe),dVXe(numXe),XeHdist(numH),dVXeH(numH)
    include 'commonb.for'
    integer i

c
    dimension f(16),y(16)

c
    LIST OF VARIABLES AND PARAMETERS USED
c
    f(1)=xXe(1) '-->Particle 1
c
    f(2)=xXe(2) '-->Particle 2
c
    f(3)=xXe(3) '-->Particle 3
c
    f(4)=xXe(4) '-->Particle 4
c
    f(5)=xXe(5) '-->Particle 5
c
    f(6)=xXe(6) '-->Particle 6
c
    f(7)=xH(1) ' coordinate-->H1
c
    f(8)=xH(2) ' coordinate-->H2
c
    f(9)=pXe'(1) (momentum)-->Particle 1
c
    f(10)=pXe'(2) (momentum)-->Particle 2
c
    f(11)=pXe'(3) (momentum)-->Particle 3
c
    f(12)=pXe'(4) (momentum)-->Particle 4
c
    f(13)=pXe'(5) (momentum)-->Particle 5
c
    f(14)=pXe'(6) (momentum)-->Particle 6
c
    f(15)=pXH'(2) (momentum)-->H2
c
    f(16)=pXH'(2) (momentum)-->H2

c
    y(1)=xXe(1)
c
    y(2)=xXe(2)
c
    y(3)=xXe(3)
c
    y(4)=xXe(4)
c
    y(5)=xXe(5)
c
    y(6)=xXe(6)
c
    y(7)=xH(1) x coordinate H1
c
    y(8)=xH(2) x coordinate H2
c
    y(9)=pXe(1)
c
    y(10)=pXe(2)
c
    y(11)=pXe(3)
c
    y(12)=pXe(4)
c
    y(13)=pXe(5)

```

```

c      y(14)=pXe(6)
c      y(15)=pxH(1) momentum  H1
c      y(16)=pxH(2) momentum  H2

c      xem_at= mass of the particle (xenon) in atomic units
c      mH=mass of Hydrogen in a.u.
c      Dmax=size of the cluster, last Xe position
c      Declares the equations for the variables

      f(1)=y(9)/(xem_at)
      f(2)=y(10)/(xem_at)
      f(3)=y(11)/(xem_at)
      f(4)=y(12)/(xem_at)
      f(5)=y(13)/(xem_at)
      f(6)=y(14)/(xem_at)

c      -----For Hydrogen atoms-----
      f(7)=y(15)/(mH)
      f(8)=y(16)/(mH)
c      -----
c      distance between the two particles
      Xedist(1)=y(1)
      Xedist(2)=y(2)-y(1)
      Xedist(3)=y(3)-y(2)
      Xedist(4)=y(5)-y(4)
      Xedist(5)=y(6)-y(5)
      Xedist(6)=Dmax-y(6)

c      potential between Xe pairs
      do i=1,6
          dVXe(i)=24.0*eps*(((sig**6)/Xedist(i)**7)-
((2.0*sig**12)/Xedist(i)**13))
      end do

c      potential between Xe and H
      XeHdist(1)=y(7)-y(3)
      XeHdist(2)=y(4)-y(8)

      do i=1,2
          dVXeH(i)=24.0*epsH*(((sigH**6)/XeHdist(i)**7)-
((2.0*sigH**12)/
. XeHdist(i)**13))
      end do

      f(9)=-dVXe(1)+dVXe(2)-0.004d0*y(9)
      f(10)=-dVXe(2)+dVXe(3)
      f(11)=-dVXe(3)+dVXeH(1)
      f(12)=dVXe(4)-dVXeH(2)
      f(13)=-dVXe(4)+dVXe(5)
      f(14)=-dVXe(5)+dVXe(6)-0.004d0*y(14)

```

```

c-----H morse potential term-----
  rHH=y(8)-y(7)
  dVrHH=2.*de*alphan*(1-exp(-alphan*(rHH-rmH)))*
  . exp(-alphan*(rHH-rmH))

  f(15)=dVrHH-dVXeH(1)
  f(16)=-dVrHH+dVXeH(2)

  return
  end

c-----kinetic energy calculator-----
  real*8 function Tenergy(x)
  implicit real*8(a-h,o-z)
  include 'commonb.for'
  dimension x(16)
c
  t1=(x(9)**2)/(2.0*xem_at)
  t2=(x(10)**2)/(2.0*xem_at)
  t3=(x(11)**2)/(2.0*xem_at)
  t4=(x(12)**2)/(2.0*xem_at)
  t5=(x(13)**2)/(2.0*xem_at)
  t6=(x(14)**2)/(2.0*xem_at)

  tH=(x(15)**2+x(16)**2)/(2.0*mH)

  Tenergy= t1 + t2 + t3 + t4 + t5 + t6 + tH

  return
  end

c-----potential energy calculator-----
  real*8 function penergy(x)
  implicit real*8(a-h,o-z)
  include 'commonb.for'
  dimension x(16)
  integer i
  real*8 xXe(6),xXeH(2),rHH

  xXe(1)=x(1)
  xXe(2)=x(2)-x(1)
  xXe(3)=x(3)-x(2)
  xXe(4)=x(5)-x(4)
  xXe(5)=x(6)-x(5)
  xXe(6)=Dmax-x(6)

  xXeH(1)=x(7)-x(3)
  xXeH(2)=x(4)-x(8)

  penergy=0.0
  do i=1,6

```

```

        penergy=penergy+(4.*eps*(((sig**12)/(xXe(i)**12))-
((sig**6)/
. (xXe(i)**6))))
    end do

    rHH=x(8)-x(7)

    do i=1,2
        penergy=penergy+(4.*epsH*(((sigH**12)/(xXeH(i)**12))-
((sigH**6)/
. (xXeH(i)**6))))
    end do

    penergy=penergy+(de*(1.d0-exp(-alphan*(rHH-rmH)))**2)

    return
end
c -----Total energy for H-----

real*8 function Henergy(x)
implicit real*8(a-h,o-z)
include 'commonb.for'
dimension x(16)
real*8 rHH

    Henergy=0.0
    rHH=x(8)-x(7)
    Henergy=(de*(1.d0-exp(-alphan*(rHH-rmH)))**2)
    Henergy=Henergy+((x(15)**2+x(16)**2)/(2.0*mH))

    return
end

```

#### **ANEXO 4: CÓDIGO DE LA SUBROUTINA QUE CALCULA LA SOLUCIÓN NUMÉRICA DE LAS ECUACIONES DE MOVIMIENTO, gear.for**

```

c    subroutine gear.for
c    sixth order hybrid gear routine
c    ref: siam j. num. anal. vol. 2, 69, (1965)
c
    subroutine gear (y0,xprom,Ecount)
    implicit real*8(a-h,o-z)
    include 'commonb.for'
c
    integer iprom,jprom,Ecount
    dimension y(16),d1y(16),d2y(16),d3y(16),d4y(16),zy(16),
.y0(16),y1(16),y1ss(16),y2(16),y3(16),yh(16),y3p(16),
.f0(16),f1(16),f2(16),f3(16),fh(16),zf(16),
.ir(100),il(100),jl(100),jr(100),ila(100),
.ira(100),jla(100),jra(100),xprom(200,16)

```

```

-----
c      sixteen step Runge Kutta integration to start
-----
      do i=1,100
          il(i)=0
          ir(i)=0
          jl(i)=0
          jr(i)=0
          ila(i)=0
          ira(i)=0
          jla(i)=0
          jra(i)=0
      end do
c
      dh=h/8.0d0
      icount=0
      iprom=0
      Ecount=0

      do 99 i=1,neq
99      y(i)=y0(i)
          continue
c
          call deriv(f0,y)
          action0=y0(7)
c
          do 1000 istep=1,16
c
              icount=icount+1
c
              call deriv(zf,y)
c
              do 100 i=1,neq
100             d1y(i)=dh*zf(i)
                  continue
c
                  do 200 i=1,neq
200                 zy(i)=y(i)+b11*d1y(i)
                    continue
c
                    call deriv(zf,zy)
c
                    do 300 i=1,neq
300                   d2y(i)=dh*zf(i)
                      continue
c
                      do 400 i=1,neq
400                     zy(i)=y(i)+b21*d1y(i)+b22*d2y(i)
                        continue
c
                        call deriv(zf,zy)
c
                        do 500 i=1,neq
500                       d3y(i)=dh*zf(i)
                          continue
c

```

```

do 600 i=1,neq
zy(i)=y(i)+b31*d1y(i)+b32*d2y(i)+b33*d3y(i)
600 continue
c
call deriv(zf,zy)
c
do 700 i=1,neq
d4y(i)=dh*zf(i)
700 continue
c
do 800 i=1,neq
y(i)=y(i)+w1*d1y(i)+w2*d2y(i)+w3*d3y(i)+w4*d4y(i)
800 continue
c
if(icount.eq.8)then
call deriv(f1,y)
do 810 i=1,neq
y1(i)=y(i)
810 continue
c
else if(icount.eq.16)then
call deriv(f2,y)
do 820 i=1,neq
y2(i)=y(i)
820 continue
c
end if
c
1000 continue
c-----
c enter main integration loop
c-----
icount=2
icount0=3
twmin0=twmin
do 2000 istep=1,nstep
icount=icount+1

do 1100 i=1,neq
j=i
yh(i)=ga02*y0(i)+ga01*y1(i)+ga00*y2(i)+
.h*(gb02*f0(i)+gb01*f1(i)+gb00*f2(i))
1100 continue
c
call deriv(fh,yh)
c
calculate predicted array y3p
c
do 1300 i=1,neq
y3p(i)=ga12*y0(i)+ga11*y1(i)+ga10*y2(i)+
.h*(gb12*f0(i)+gb11*f1(i)+gb10*f2(i))+
.h*gg10*fh(i)
1300 continue
c
call deriv(f3,y3p)
c

```

```

c      calculate corrected array y3
c      set local truncation error errloc equal to zero
      errloc=0.0d0
c
      do 1500 i=1,neq
        q=ga22*y0(i)+ga21*y1(i)+ga20*y2(i)+
        .h*(gb22*f0(i)+gb21*f1(i)+gb20*f2(i))+
        .h*(gg20*fh(i)+gg21*f3(i))
        errloc=dmax1(dabs(q),errloc)
        y3(i)=y3p(i)+q
1500    continue
c
c      reset arrays for next step
c      note array f3 is not recalculated using corrected array y3
      do 1600 i=1,neq
        y0(i)=y1(i)
        y1(i)=y2(i)
        y1ss(i)=y2(i)
        y2(i)=y3(i)
        f0(i)=f1(i)
        f1(i)=f2(i)
        f2(i)=f3(i)
1600    continue
c      =====
c      fills xprom with solution only each 100 steps
      if(mod(istep,100).eq.1)then
        iprom=iprom+1
        do jprom=1,16
          xprom(iprom,jprom)=y3(jprom)
        end do
      end if
      if(Henergy(y3).lt.denergy)then
        Ecount=Ecount+1
      end if

      return
      end

```