


22, 23 y 24 de Octubre de 2008. El Escorial (Madrid)

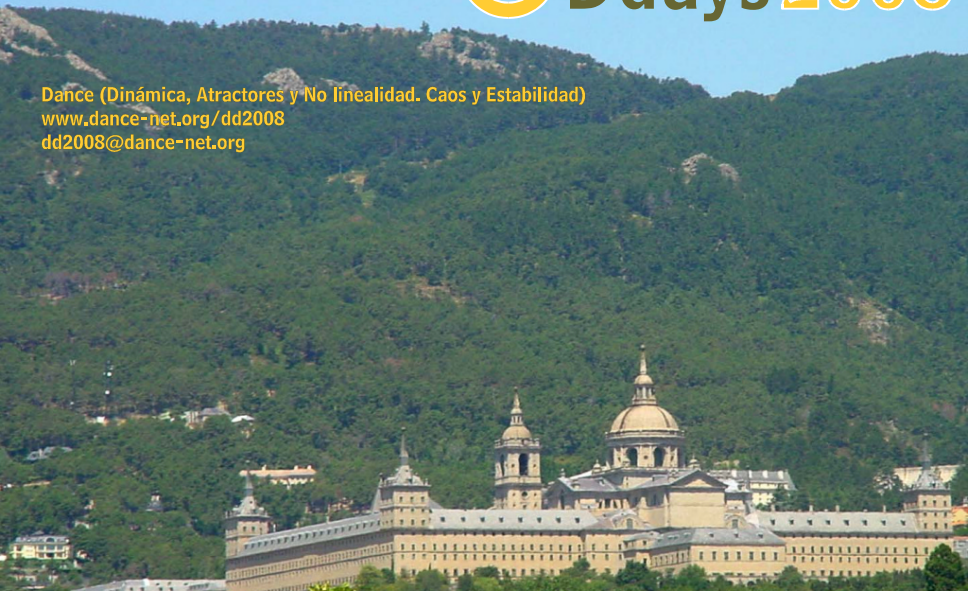
Cuarta reunión de la red temática Dance

 Ddays 2008

Dance (Dinámica, Atractores y No linealidad. Caos y Estabilidad)

www.dance-net.org/dd2008

dd2008@dance-net.org



Dinámica molecular de la reacción de isomerización del Cianuro de Litio en un baño de átomos de Argón

Pablo L. García Müller

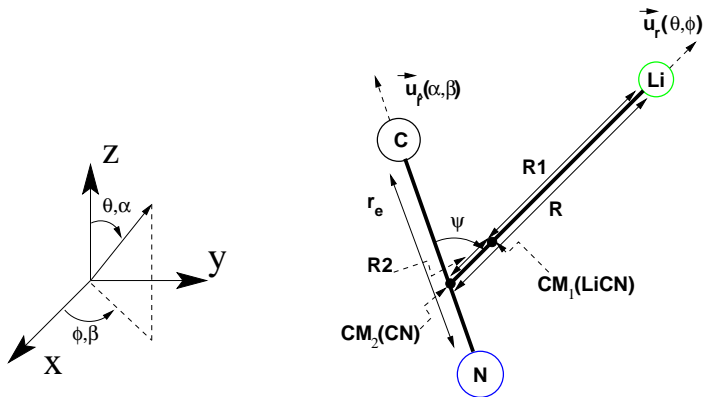
Tesis defendida en la ETSIA, Universidad Politécnica de Madrid el 5-7-2007.
Directores: Rosa María Benito (UPM) y Florentino Borondo (UAM)

DDays08, 23 Octubre 2008

Contenido

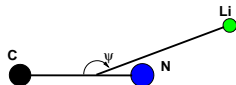
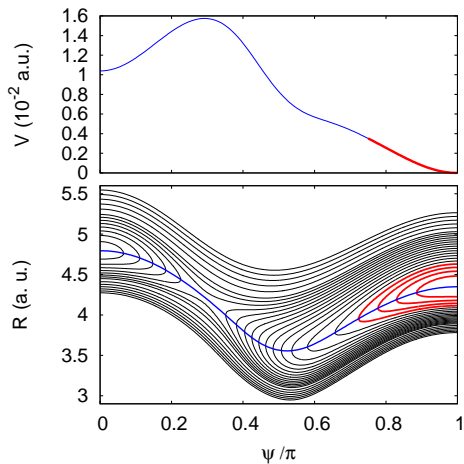
- 1 Descripción del sistema
- 2 Modelo
- 3 Reacción Ar+LiNC \leftrightarrow Ar+LiCN en un baño diluido
 - Estructura del espacio de fases
 - Distribuciones de tiempo de isomerización
 - Velocidades de reacción
- 4 Reacción Ar+LiNC \leftrightarrow Ar+LiCN en un baño denso
 - Estructura del espacio de fases
 - Distribuciones de tiempo reacción
 - Constantes de velocidad de reacción

El sistema molecular LiCN/LiNC



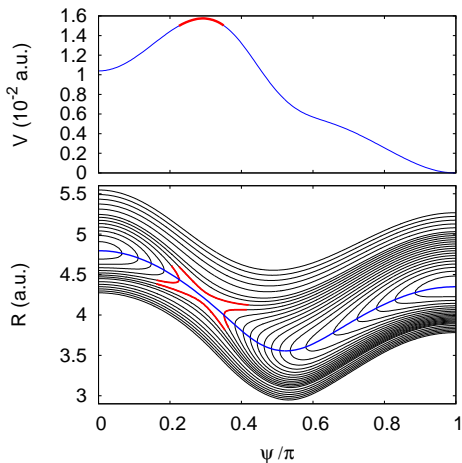
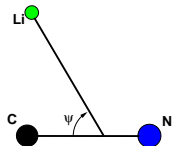
Reacción de isomerización LiNC \rightarrow LiCN

Definición del Isómero LiNC



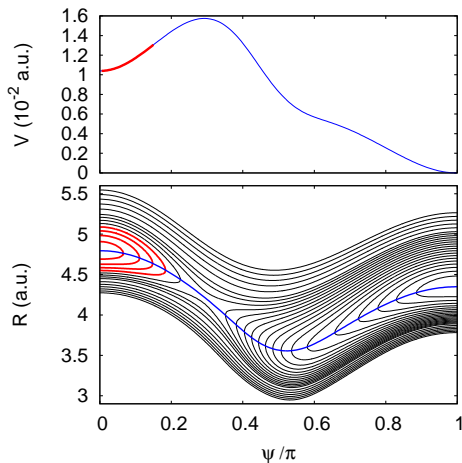
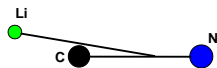
Reacción de isomerización $\text{LiNC} \rightarrow \text{LiCN}$

Barrera de energía, estado de transición, "saddle region"



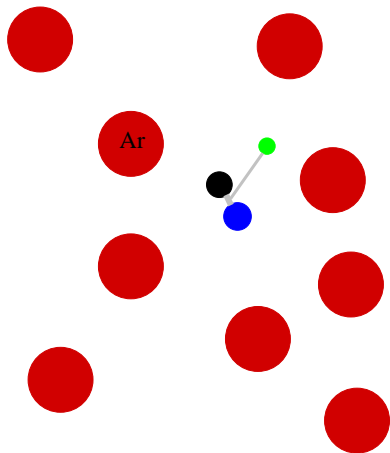
Reacción de isomerización $\text{LiNC} \rightarrow \text{LiCN}$

Definición del Isómero LiCN



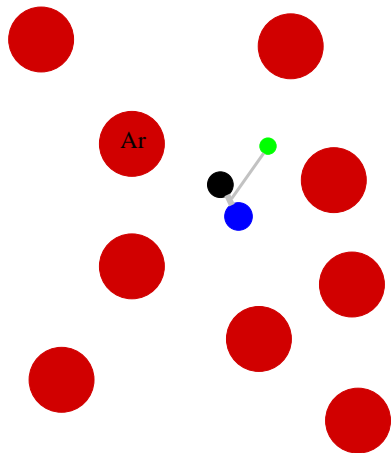
Reacción de isomerización LiNC \rightarrow LiCN

Una molécula embebida en un baño de átomos de Argón



Reacción de isomerización LiNC \rightarrow LiCN

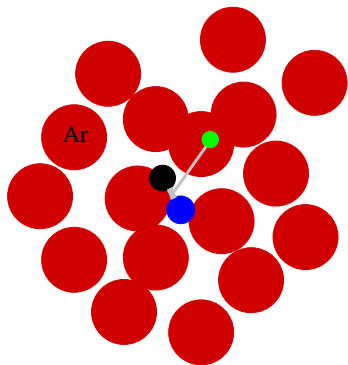
Una molécula embebida en un baño de átomos de Argón



- $\rho = 10^{-2}$ LJ,
 $\langle d \rangle = 4.64 \cdot \sigma_{Ar} = 15.38 \text{ \AA}$

Reacción de isomerización LiNC \rightarrow LiCN

Una molécula embebida en un baño de átomos de Argón



- $\rho = 10^{-2}$ LJ,
 $\langle d \rangle = 4.64 \cdot \sigma_{Ar} = 15.38 \text{ \AA}$
- $\rho = 2$ LJ,
 $\langle d \rangle = 0.8 \cdot \sigma_{Ar} = 2.65 \text{ \AA}$

Modelo

Trayectorias Clásicas de todos los átomos interactuando en el sistema

Método

- 1 Aproximación Born-Oppenheimer

Modelo

Trayectorias Clásicas de todos los átomos interactuando en el sistema

Método

- 1 Aproximación Born-Oppenheimer
- 2 Superficie de energía potencial del sistema molecular
LiCN/LiNC

Modelo

Trayectorias Clásicas de todos los átomos interactuando en el sistema

Método

- 1 Aproximación Born-Oppenheimer
- 2 Superficie de energía potencial del sistema molecular LiCN/LiNC
- 3 Interacciones de dos cuerpos de corto alcance Ar-Ar, Ar-Li, Ar-C y Ar-N Lennard-Jones o Born-Mayer.

Modelo

Trayectorias Clásicas de todos los átomos interactuando en el sistema

Método

- 1 Aproximación Born-Oppenheimer
- 2 Superficie de energía potencial del sistema molecular LiCN/LiNC
- 3 Interacciones de dos cuerpos de corto alcance Ar-Ar, Ar-Li, Ar-C y Ar-N Lennard-Jones o Born-Mayer.
- 4 Mecánica Clásica: Resolución de las ecuaciones de Lagrange para todos los átomos

Modelo

Trayectorias Clásicas de todos los átomos interactuando en el sistema

Método

- 1 Aproximación Born-Oppenheimer
- 2 Superficie de energía potencial del sistema molecular LiCN/LiNC
- 3 Interacciones de dos cuerpos de corto alcance Ar-Ar, Ar-Li, Ar-C y Ar-N Lennard-Jones o Born-Mayer.
- 4 Mecánica Clásica: Resolución de las ecuaciones de Lagrange para todos los átomos
- 5 Algoritmo de Verlet, condiciones de contorno periódicas y listas de interacción

Modelo

Trayectorias Clásicas de todos los átomos interactuando en el sistema

Método

- 1 Aproximación Born-Oppenheimer
- 2 Superficie de energía potencial del sistema molecular LiCN/LiNC
- 3 Interacciones de dos cuerpos de corto alcance Ar-Ar, Ar-Li, Ar-C y Ar-N Lennard-Jones o Born-Mayer.
- 4 Mecánica Clásica: Resolución de las ecuaciones de Lagrange para todos los átomos
- 5 Algoritmo de Verlet, condiciones de contorno periódicas y listas de interacción
- 6 Flujo de trayectorias reactivas[Chandler-1978,Grote-Hynes-1980] monitorizando la coordenada de reacción: flexión del enlace Li-CN.

Escalas temporales de la interacción entre la molécula y el baño

Tiempo libre medio

Escalas temporales de la interacción entre la molécula y el baño

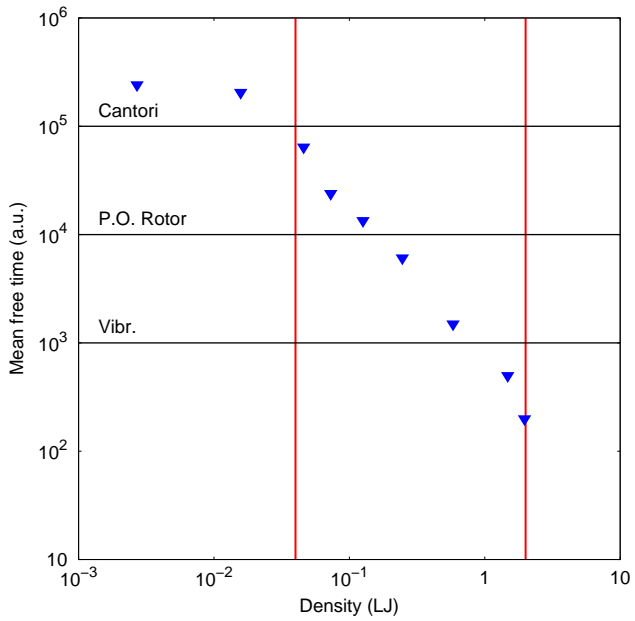
Tiempo libre medio

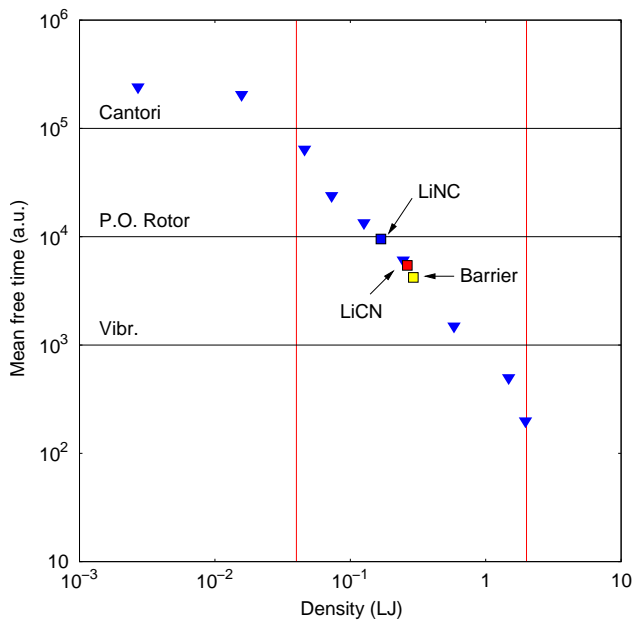
- Promedio de tiempo transcurrido entre dos colisiones consecutivas entre la molécula y los átomos del baño

Escalas temporales de la interacción entre la molécula y el baño

Tiempo libre medio

- Promedio de tiempo transcurrido entre dos colisiones consecutivas entre la molécula y los átomos del baño
- La frecuencia de colisión se compara con las frecuencias vibracionales de la molécula





Frecuencia colisión (f_c) comparada con las frecuencias vibracionales de la molécula ($f_{molec.}$)

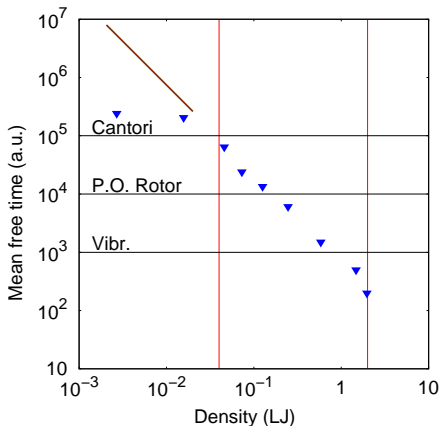
Dos escenarios en función de la densidad del baño

$$f_c \ll f_{molec.}$$

Frecuencia colisión (f_c) comparada con las frecuencias vibracionales de la molécula ($f_{molec.}$)

Dos escenarios en función de la densidad del baño

$$f_c \ll f_{molec.}$$

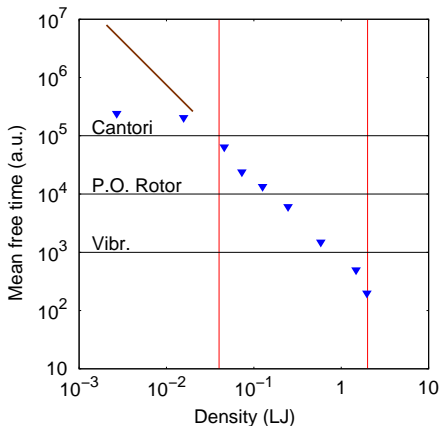


Frecuencia colisión (f_c) comparada con las frecuencias vibracionales de la molécula ($f_{molec.}$)

Dos escenarios en función de la densidad del baño

$$f_c \ll f_{molec.}$$

- Baño diluido



Frecuencia colisión (f_c) comparada con las frecuencias vibracionales de la molécula ($f_{molec.}$)

Dos escenarios en función de la densidad del baño

$$f_c \ll f_{molec.}$$

- Baño diluido
- El baño excita la molécula la cual evoluciona libremente entre dos colisiones sucesivas
- Molécula aislada con 2 grados de libertad

$$\vec{L} = \vec{P}_{CM} = 0$$

Frecuencia colisión (f_c) comparada con las frecuencias vibracionales de la molécula ($f_{molec.}$)

Dos escenarios en función de la densidad del baño

$$f_c \ll f_{molec.}$$

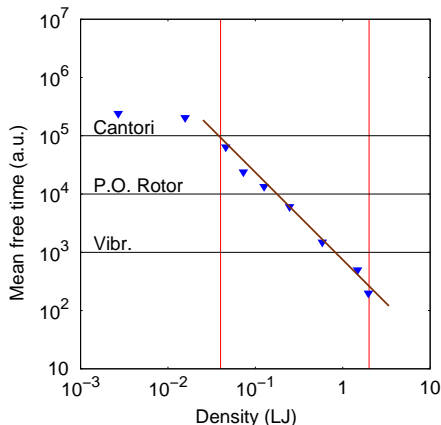
- Baño diluido
- El baño excita la molécula la cual evoluciona libremente entre dos colisiones sucesivas
- Molécula aislada con 2 grados de libertad

$$\vec{L} = \vec{P}_{CM} = 0$$

$$f_c \gtrsim f_{molec.}$$

Frecuencia colisión (f_c) comparada con las frecuencias vibracionales de la molécula ($f_{molec.}$)

Dos escenarios en función de la densidad del baño



$$f_c \gtrsim f_{molec.}$$

- Baño denso
- Se consideran todos los grados de libertad del sistema
- Se analiza la velocidad de la reacción en equilibrio térmico.

1 Descripción del sistema

2 Modelo

3 Reacción Ar+LiNC \leftrightarrow Ar+LiCN en un baño diluido

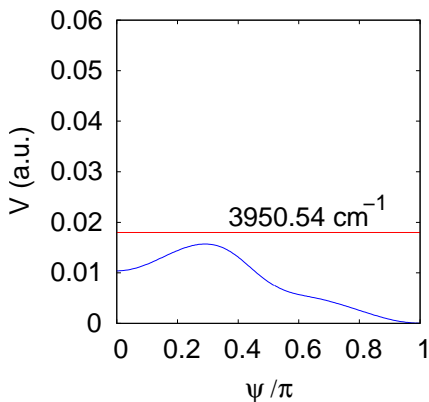
- Estructura del espacio de fases
- Distribuciones de tiempo de isomerización
- Velocidades de reacción

4 Reacción Ar+LiNC \leftrightarrow Ar+LiCN en un baño denso

- Estructura del espacio de fases
- Distribuciones de tiempo reacción
- Constantes de velocidad de reacción

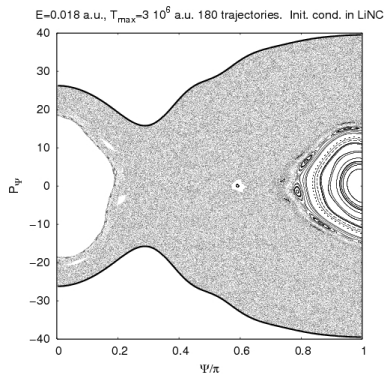
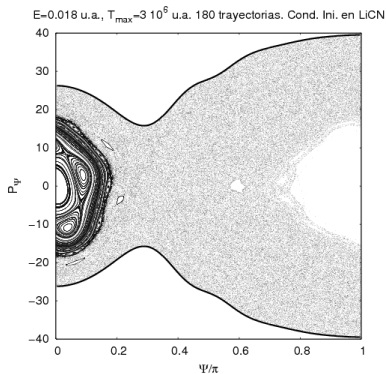
Estructura del espacio de fase. Dinámica del sistema para $E > E_b$.

Superficies de sección de Poincaré compuesta formada por las trayectorias que intersectan el camino de mínima energía ($R = R_e(\psi)$) que conecta los dos puntos de equilibrio estable de los dos pozos de potencial



Estructura del espacio de fases

Superficies de sección de Poincaré compuesta formada por las trayectorias que intersectan el camino de mínima energía ($R = R_e(\psi)$) que conecta los dos puntos de equilibrio estable de los dos pozos de potencial



Espacio de fases mixto

Teorema KAM

- Trayectorias reactivas \in espacio de fases irregular
- Espacio de fases regular no accesible por las trayectorias reactivas
- Estructura del espacio de fases irregular: cantoros

Espacio de fases mixto

Teorema KAM

- Trayectorias reactivas \in espacio de fases irregular
- Espacio de fases regular no accesible por las trayectorias reactivas
- Estructura del espacio de fases irregular: cantoros

- \Rightarrow Espacio de fases mixto, no se cumple la hipótesis ergódica

1 Descripción del sistema

2 Modelo

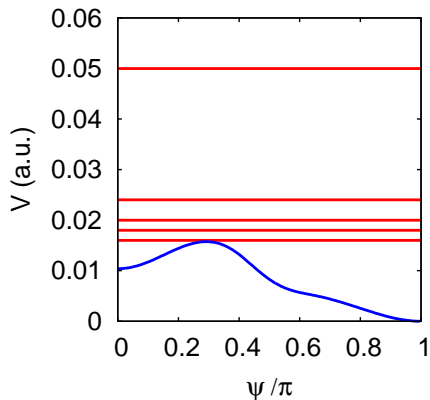
3 Reacción Ar+LiNC \leftrightarrow Ar+LiCN en un baño diluido

- Estructura del espacio de fases
- Distribuciones de tiempo de isomerización
- Velocidades de reacción

4 Reacción Ar+LiNC \leftrightarrow Ar+LiCN en un baño denso

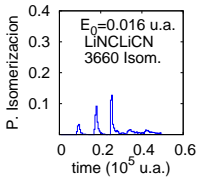
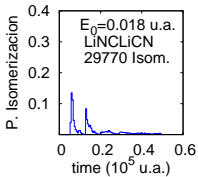
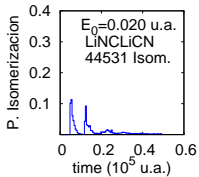
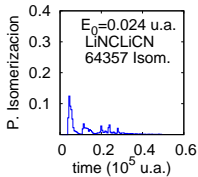
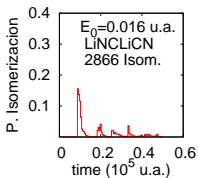
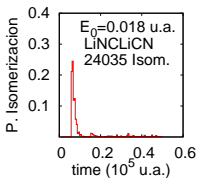
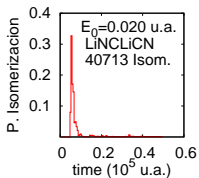
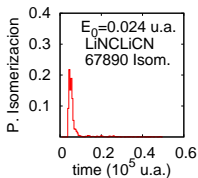
- Estructura del espacio de fases
- Distribuciones de tiempo reacción
- Constantes de velocidad de reacción

Distribuciones de tiempo de isomerización



Distribuciones de tiempo de isomerización

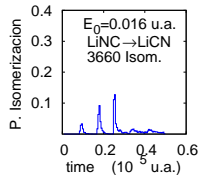
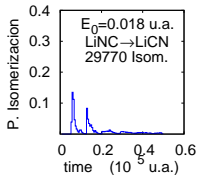
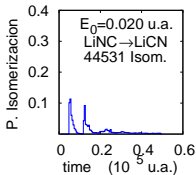
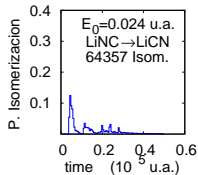
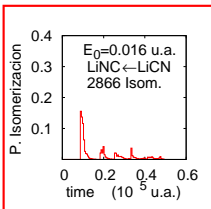
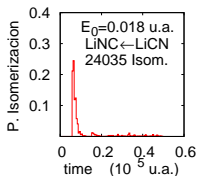
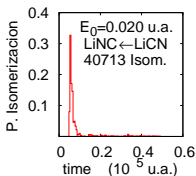
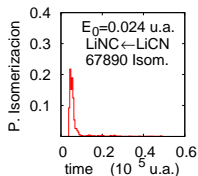
LiNC ← *LiCN*



LiNC → *LiCN*

Distribuciones de tiempo de isomerización

LiNC ← *LiCN*

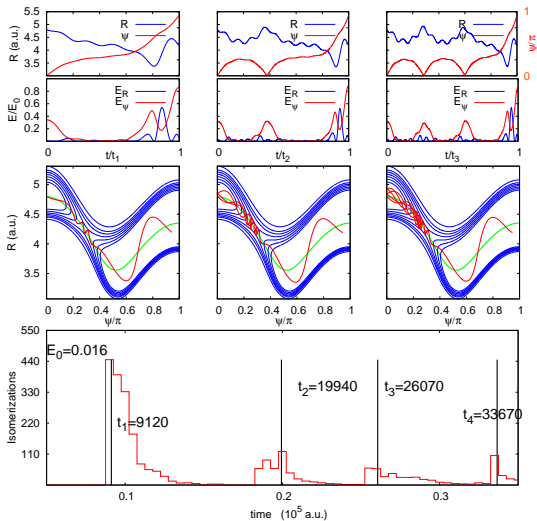


LiNC → *LiCN*

Distribuciones de tiempo de isomerización

Trayectorias típicas que corresponden a los picos de la distribución

LiCN \rightarrow LiNC



1 Descripción del sistema

2 Modelo

3 Reacción Ar+LiNC \leftrightarrow Ar+LiCN en un baño diluido

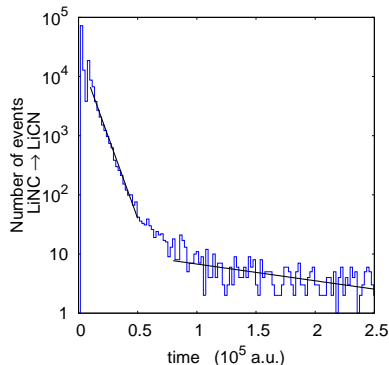
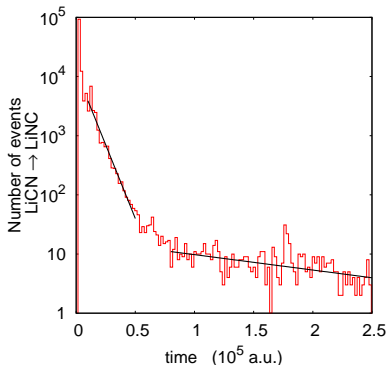
- Estructura del espacio de fases
- Distribuciones de tiempo de isomerización
- Velocidades de reacción

4 Reacción Ar+LiNC \leftrightarrow Ar+LiCN en un baño denso

- Estructura del espacio de fases
- Distribuciones de tiempo reacción
- Constantes de velocidad de reacción

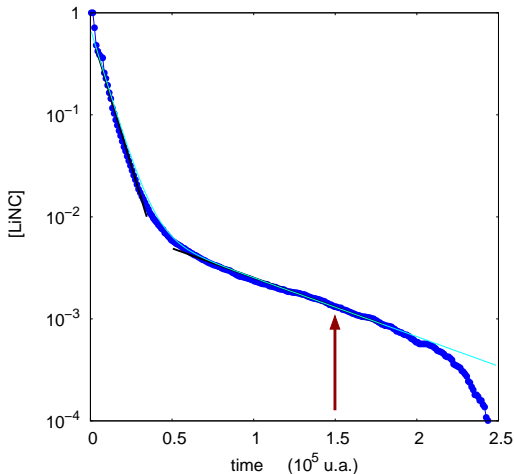
Distribuciones de tiempo de isomerización

Análisis de la ley de decaimiento, $E=0.05$ a.u.



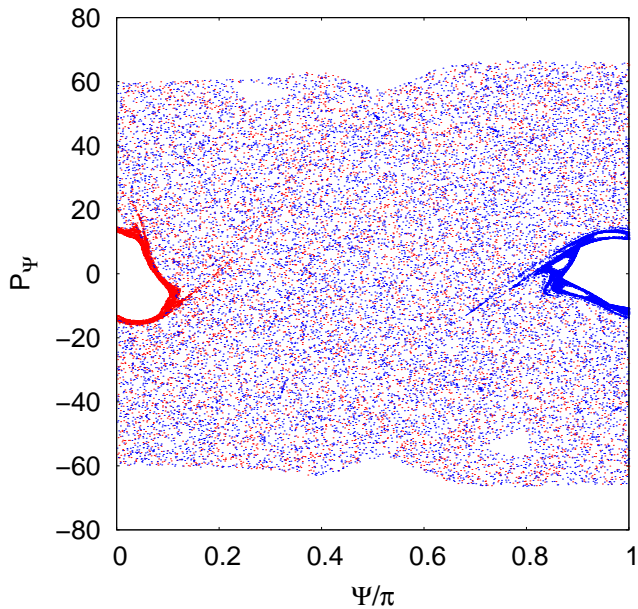
Distribuciones de tiempo de vida

Análisis de la ley de decaimiento $LiNC \rightarrow LiCN$ $E=0.05$ a.u.

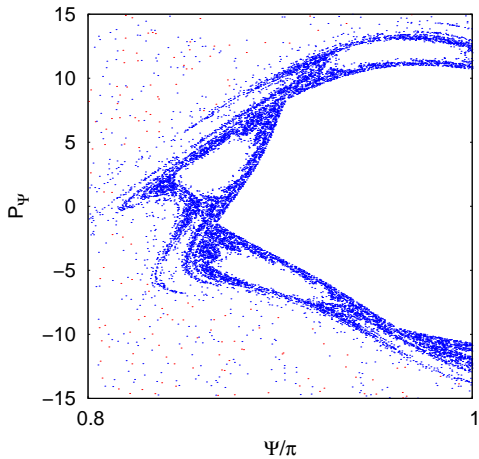


- Análisis de la S.S. de Poincaré
- Trayectorias que intersectan el MEP
 $R = R_e(\psi)$
- Trayectorias reactivas con $t_{iso} > 1.5 \cdot 10^5$ a.u.

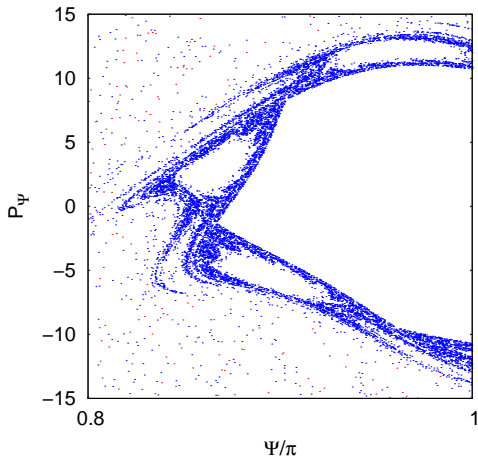
$E=0.05$ u.a., $t_{\text{iso}} > 1.5 \cdot 10^5$ u.a.



$E=0.05$ u.a., $t_{\text{iso}} > 1.5 \cdot 10^5$ u.a.



$E=0.05$ u.a., $t_{iso} > 1.5 \cdot 10^5$ u.a.



- Traectorias reactivas con $t_{iso} > 1.5 \cdot 10^5 a.u.$ atrapadas en los cantoros
- Multifractal [Tarquis *et al* -2001]
- Autosimilaridad a diferentes escalas
- \nexists una única escala de tiempos \Rightarrow escalamiento fractal
- Espacio de fases no ergódico
- Ley de decaimiento anómala

Ley de decaimiento anómalo

- $v = \frac{dN(t)}{dt} = -aN(t)^q$
q=orden de la reacción

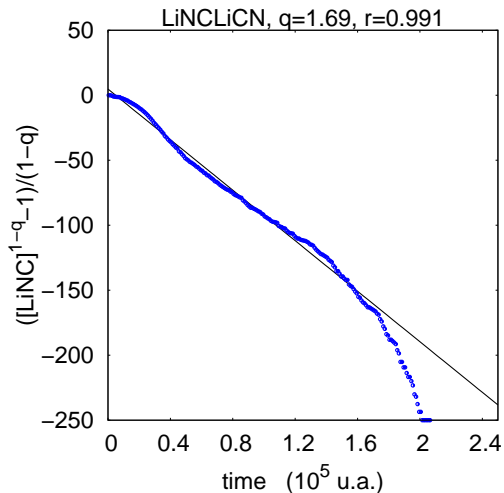
Ley de decaimiento anómalo

- $v = \frac{dN(t)}{dt} = -aN(t)^q$
q=orden de la reacción
- $N(t) = [1 - (1 - q)at + b]^{1/(1-q)}$

Ley de decaimiento anómalo

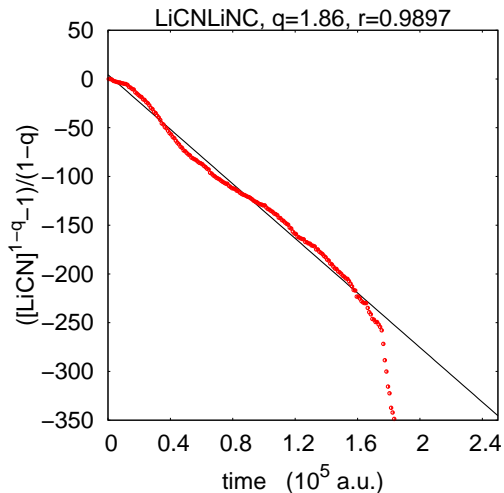
- $v = \frac{dN(t)}{dt} = -aN(t)^q$
q=orden de la reacción
- $N(t) = [1 - (1 - q)at + b]^{1/(1-q)}$
- $[N(t)^{(1-q)} - 1] / (1 - q) = -at + b'$

Ley de decaimiento anómalo



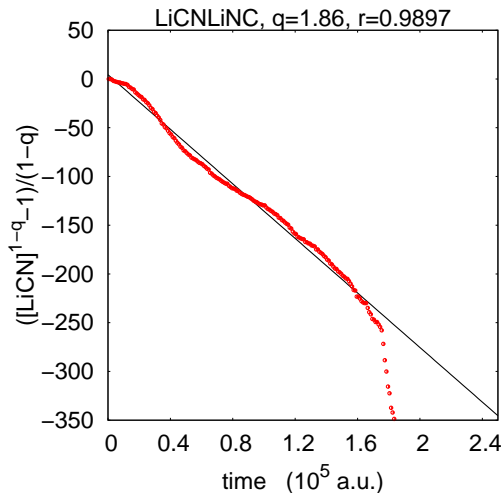
- $v = \frac{dN(t)}{dt} = -aN(t)^q$
q=orden de la reacción
- $N(t) = [1 - (1 - q)at + b]^{1/(1-q)}$
- $[N(t)^{(1-q)} - 1] / (1 - q) = -at + b'$

Ley de decaimiento anómalo



- $v = \frac{dN(t)}{dt} = -aN(t)^q$
 $q = \text{orden de la reacción}$
- $N(t) = [1 - (1 - q)at + b]^{1/(1-q)}$
- $[N(t)^{(1-q)} - 1] / (1 - q) = -at + b'$

Ley de decaimiento anómalo

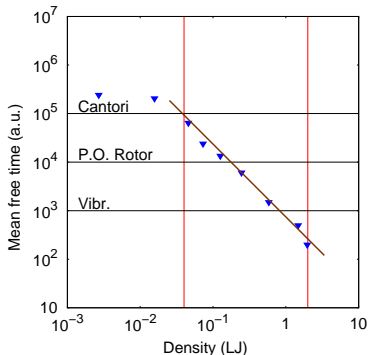
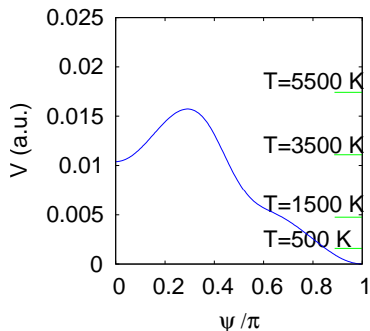


- $v = \frac{dN(t)}{dt} = -aN(t)^q$
 q =orden de la reacción
- $N(t) = [1 - (1 - q)at + b]^{1/(1-q)}$
- $[N(t)^{(1-q)} - 1] / (1 - q) = -at + b'$
- $N(t) \equiv$ Zipf-Mandelbrot (1977)
- Sistemas complejos
- $1 \leq q < 2$

- 1 Descripción del sistema
- 2 Modelo
- 3 Reacción Ar+LiNC \leftrightarrow Ar+LiCN en un baño diluido
 - Estructura del espacio de fases
 - Distribuciones de tiempo de isomerización
 - Velocidades de reacción
- 4 Reacción Ar+LiNC \leftrightarrow Ar+LiCN en un baño denso
 - Estructura del espacio de fases
 - Distribuciones de tiempo reacción
 - Constantes de velocidad de reacción

Estructura del espacio de fases

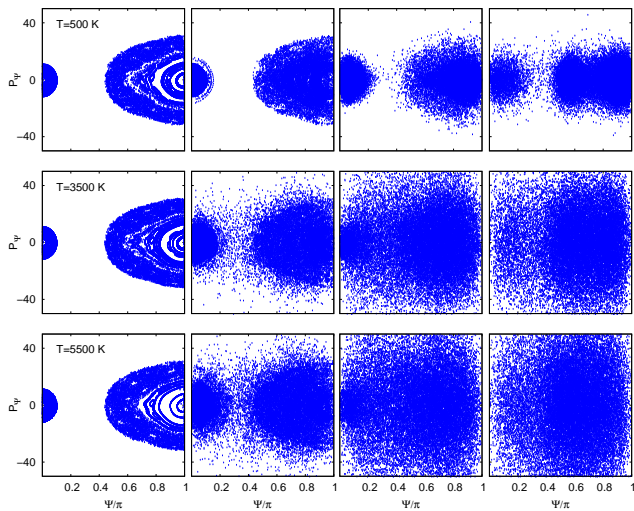
Dinámica del sistema para diferentes temperaturas y densidades del baño



Superficie de sección de Poincaré

Proyección sobre el subespacio de los grados de libertad intramoleculares

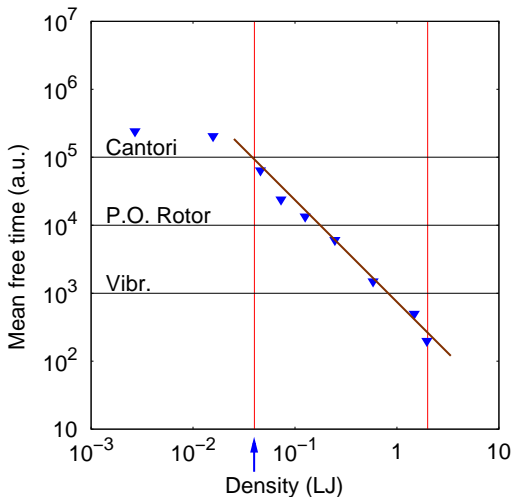
PSS. La densidad aumenta de izquierda a derecha. →

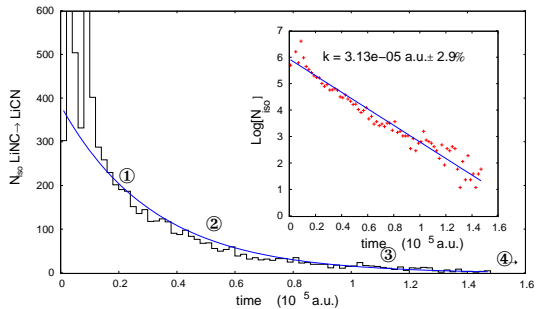


- 1 Descripción del sistema
- 2 Modelo
- 3 Reacción Ar+LiNC \leftrightarrow Ar+LiCN en un baño diluido
 - Estructura del espacio de fases
 - Distribuciones de tiempo de isomerización
 - Velocidades de reacción
- 4 Reacción Ar+LiNC \leftrightarrow Ar+LiCN en un baño denso
 - Estructura del espacio de fases
 - **Distribuciones de tiempo reacción**
 - Constantes de velocidad de reacción

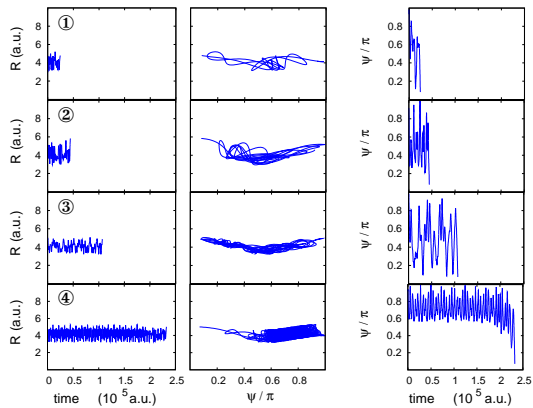
Distribuciones de tiempo reacción

Efecto del baño a densidades bajas



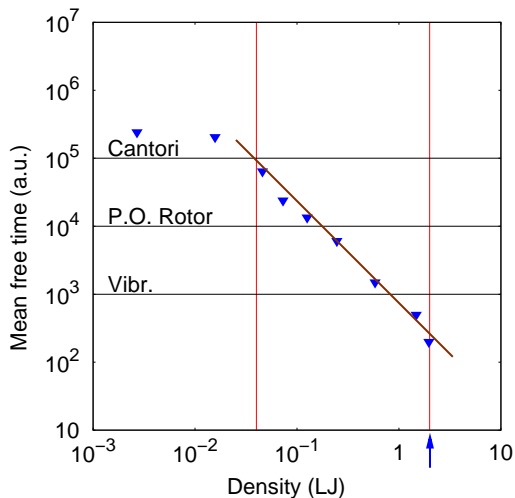


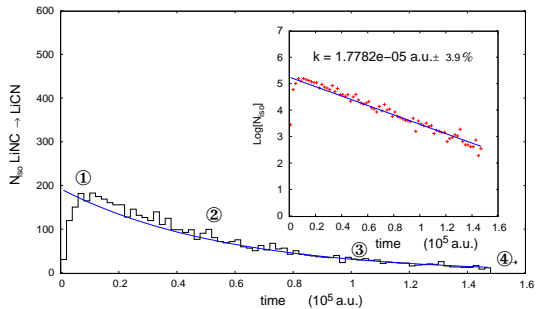
LiNC \rightarrow LiCN
 $T = 5500 \text{ K}$
 $\rho \approx 10^{-2} L_J$



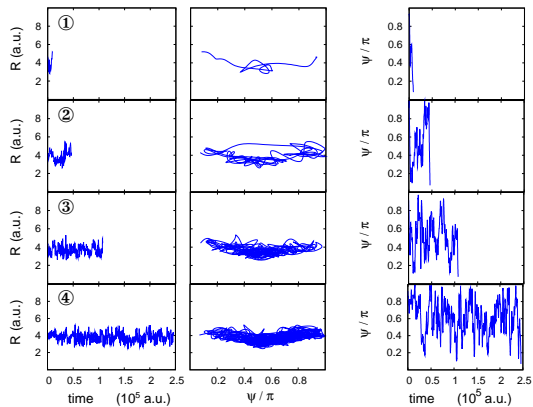
Distribuciones de tiempo reacción

Efecto del baño a densidades altas





$\text{LiNC} \rightarrow \text{LiCN}$
 $T=5500 \text{ K}$
 $\rho \approx 2 \text{ LJ}$



1 Descripción del sistema

2 Modelo

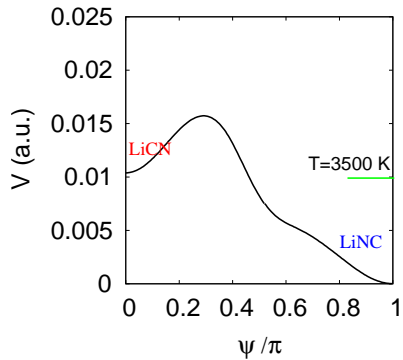
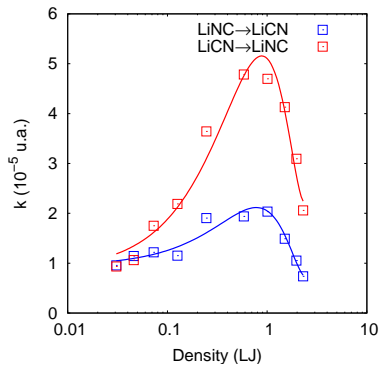
3 Reacción Ar+LiNC \leftrightarrow Ar+LiCN en un baño diluido

- Estructura del espacio de fases
- Distribuciones de tiempo de isomerización
- Velocidades de reacción

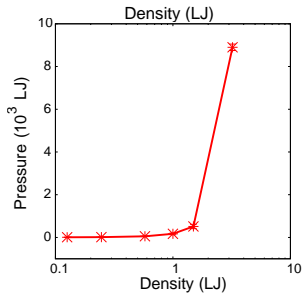
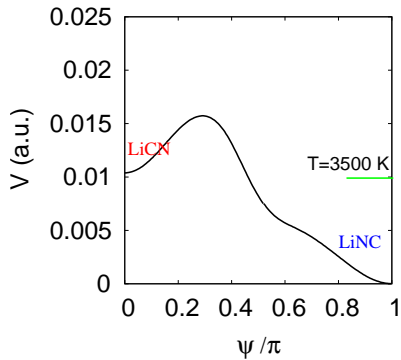
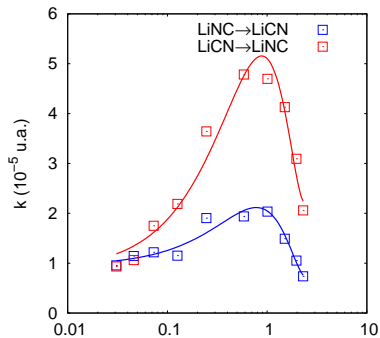
4 Reacción Ar+LiNC \leftrightarrow Ar+LiCN en un baño denso

- Estructura del espacio de fases
- Distribuciones de tiempo reacción
- Constantes de velocidad de reacción

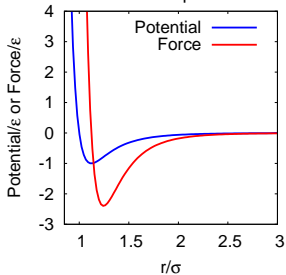
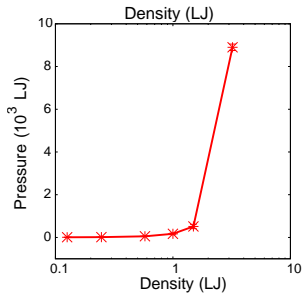
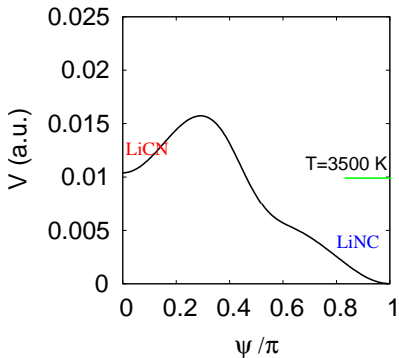
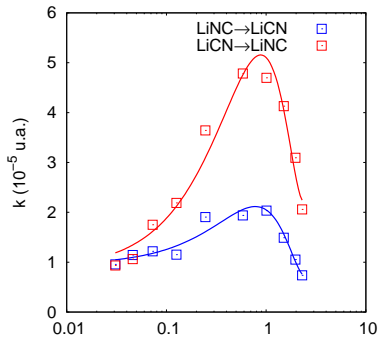
Constantes de velocidad de reacción vs. densidad



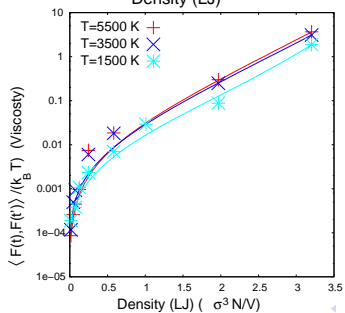
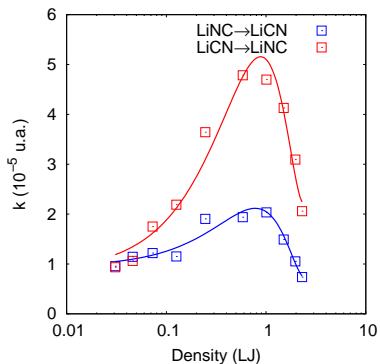
Constantes de velocidad de reacción vs. densidad



Constantes de velocidad de reacción vs. densidad



Constantes de velocidad de reacción vs. densidad



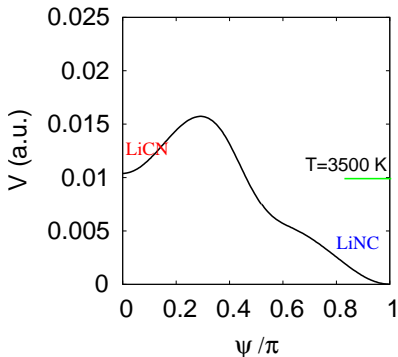
Teoría de Pollak-Grabert-Hänggi aplicada a la reacción LiNC \leftrightarrow LiCN en disolución

Modelando la reacción con una ecuación de Langevin generalizada

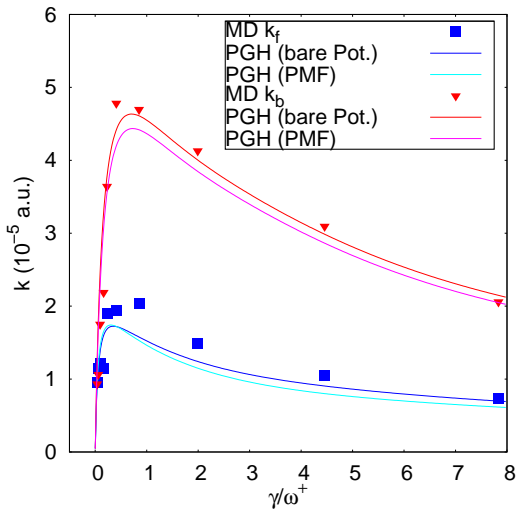
- $m\ddot{q} + \partial_q V(q) + m \int_0^t dt' \gamma(t-t') \dot{q}(t') = \xi(t)$
 $\langle \xi(t) \xi(0) \rangle = mk_B T \gamma(t)$
- Se calcula el “potential of the mean force”, V , a la temperatura T , a partir de la PES
- A partir de la PES, se calculan las frecuencias de los pozos LiNC y LiCN (ω_0) y la frecuencia de la barrera (ω^+)
- El “potential of the mean force” se aproxima por potenciales armónicos (piecewise continuous) [Straub-1985]
- Aproximación exponencial del kernel del rozamiento:
 $\gamma(t) = \frac{1}{\alpha} e^{-t/\alpha}$

Teoría de Pollak-Grabert-Hänggi aplicada a la reacción LiNC \leftrightarrow LiCN en disolución

Modelando la reacción con una ecuación de Langevin generalizada



Constante de velocidad de reacción vs. viscosidad



Conclusiones

Dinámica molecular de la reacción de isomerización del Cianuro de Litio en un baño de átomos de Argón

- Para un baño diluido, se tiene que tener en cuenta el espacio de fases de los grados de libertad intramoleculares. Las leyes de decaimiento no son exponenciales. Orden de la reacción no entero.

Conclusiones

Dinámica molecular de la reacción de isomerización del Cianuro de Litio en un baño de átomos de Argón

- Para un baño diluido, se tiene que tener en cuenta el espacio de fases de los grados de libertad intramoleculares. Las leyes de decaimiento no son exponenciales. Orden de la reacción no entero.
- Para un baño denso, se han resuelto las ecuaciones del movimiento de todos los átomos del sistema. Se observan reacciones de primer orden.

Conclusiones

Dinámica molecular de la reacción de isomerización del Cianuro de Litio en un baño de átomos de Argón

- Para un baño diluido, se tiene que tener en cuenta el espacio de fases de los grados de libertad intramoleculares. Las leyes de decaimiento no son exponenciales. Orden de la reacción no entero.
- Para un baño denso, se han resuelto las ecuaciones del movimiento de todos los átomos del sistema. Se observan reacciones de primer orden.
- Las variaciones de las constantes de velocidad de reacción con el rozamiento del baño son consistentes con los resultados obtenidos con la teoría de Pollak-Grabert-Hänggi en el régimen de difusión de la energía, el Kramers turnover y en el régimen de difusión espacial.