

# SIMULACIÓN DEL AISLAMIENTO MATRICIAL DE HEXACARBONILO DE TUNGSTENO

## A SIMULATION OF TUNGSTEN HEXACARBONYL MATRIX ISOLATION

D. CAMACHO-GRANADOS<sup>a†</sup>, Y. TOLEDO-GONZÁLEZ<sup>a</sup>, M. LARA-MORENO<sup>b</sup>, G. ROJAS-LORENZO<sup>a</sup>

a) Instituto Superior de Tecnología y Ciencias Aplicadas, Universidad de La Habana; dcamacho@instec.cu<sup>†</sup>

b) Université de Bordeaux and CNRS, ISM, UMR 5255, F-33400 Talence, France

† autor para la correspondencia

Recibido 7/2/2020; Aceptado 21/4/2020

Se emplea un modelo de deposición para simular el crecimiento de cristales de gases nobles dopados con impurezas de hexacarbonilo de tungsteno. Las simulaciones se realizan utilizando Dinámica Molecular clásica y con correcciones cuánticas para mejorar la descripción de las interacciones entre los átomos del sistema. Se identifican diferentes sitios en los que puede quedar atrapada la molécula y se analiza la probabilidad y estabilidad de cada uno. Encontramos que la preferencia de un sitio sobre otros se relaciona con las propiedades del cristal y en algunos casos con la temperatura del sistema. Esta información es importante para esclarecer los resultados obtenidos por un grupo de investigadores que estudia la molécula de hexacarbonilo de tungsteno experimentalmente empleando técnicas de aislamiento matricial y espectroscópicas. Los resultados fueron comparados con datos reportados en la bibliografía.

We use a deposition model in order to simulate the grow of rare gases crystals doped with tungsten hexacarbonyl as impurity. The simulations were carried out using Classical Molecular Dynamics, applying quantum corrections to improve the interactions between atoms. Several trapping sites were identified and probabilistic and energetic studies were done as well. We found that sites preference of the molecule is close related with crystallographic properties of rare gases solids and the temperature of the system. The obtained information is quite important to clarify the experimental results obtained by trapping the molecule using matrix isolation technique and infrared spectroscopy. Results were compared with experimental data recorded from previous studies of the system.

PACS: Computer simulations of molecular dynamics (simulaciones computacionales de dinámica molecular), 83.10.Rs; molecular dynamics calculations in atomic and molecular physics (cálculos de dinámica molecular en física atómica y molecular), 31.15.xv; structure of noble gas (estructura del gas noble), 61.25 Bi

### I. INTRODUCCIÓN

La técnica de aislamiento matricial se comenzó a utilizar en los años 50 del pasado siglo para atrapar especies químicas reactivas en sólidos cristalinos de gases nobles o sólidos moleculares de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, entre otros, de manera que la interacción entre la especie atrapada y la matriz inerte sea débil.

En el proceso de obtención de las muestras que se analizan experimentalmente, siendo una muestra el sistema compuesto por la matriz con la molécula atrapada en su interior, la molécula puede ser alojada en sitios con geometrías distintas, por lo que sus interacciones con el medio que la rodea pueden variar de una muestra a otra. Como consecuencia de este fenómeno, que juega un papel muy importante en la espectroscopía de los huéspedes atrapados en las matrices (anfritrones) [1–3], siendo sistemas idealmente iguales, los resultados espectroscópicos obtenidos difieren. Sin embargo, experimentalmente, es complicado y en ocasiones imposible identificar las distintas geometrías de los sitios y analizar cuál tiene mayor influencia y peso en los resultados.

Recientemente Thon *et.al* [4–6] han comparado las propiedades vibracionales del hexacarbonilo de tungsteno (W(CO)<sub>6</sub>), mediante espectroscopía infrarroja (IR), al atraparlo en matrices de gases nobles de Ar, Kr, Ne y en

sólidos moleculares de pH<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Sus resultados aportan nuevos datos con vista al entendimiento de la dinámica vibracional del enlace C – O en la molécula. Encontraron que la estructura del espectro de absorción es compleja en los sólidos cristalinos criogénicos, lo que refleja el efecto de sitios. A partir de los resultados experimentales Thon *et.al* [4–6], consideran que en matrices con estructuras cristalográficas *fcc*, cuya distancia al vecino más próximo es  $\sim 0.4$  nm, los sitios sustitucionales con geometría octaédrica (*O<sub>h</sub>*) se obtienen tras remover 13 átomos de la matriz, y que el espacio que ocupa la vacancia formada es suficiente para alojar una molécula de W(CO)<sub>6</sub>. Basándose en esta hipótesis sugieren que los sitios con geometría *O<sub>h</sub>* deben estar presentes en las matrices de Ar, Kr y Ne, de ahí la complejidad del espectro obtenido. Sin embargo, experimentalmente no les es posible saber con certeza las características y forma de la vacancia.

La Dinámica Molecular Clásica ha sido ampliamente empleada en este tipo de problemas con anterioridad por varios autores, esclareciendo satisfactoriamente los resultados obtenidos en los trabajos experimentales [2, 7–17]. Sin embargo, es ampliamente aceptado [18, 19] que simular sistemas que involucren átomos ligeros, como es el caso del Ne, con la aproximación clásica puede conducir a resultados erróneos que se desvían del comportamiento observado para estos sistemas en el experimento.

Para un sistema compuesto de átomos, la hipótesis clásica puede ser probada mediante la longitud de onda térmica de de Broglie  $\Lambda$

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_bT}} \quad (1)$$

donde  $m$  es la masa del átomo,  $\hbar$  la constante de Plank dividida por  $2\pi$ ,  $k_b$  la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura del sistema. Si ( $\Lambda/a \ll 1$ ), siendo  $a$  la distancia media al vecino más próximo, es posible calcular propiedades termodinámicas en el equilibrio clásicamente. La tabla I muestra los valores obtenidos en [19] al emplear la ecuación (1) para distintos gases nobles: se observa que en cuanto al comportamiento cuántico antes descrito el neón supera tres veces a al argón, cinco al kriptón y nueve al xenón.

Tabla 1. Longitud de onda térmica de de Broglie para átomos de distintos gases nobles. Valores tomados de la Tabla 1 de [19]

Gas noble	$\Lambda/a$
Ne	0.260
Ar	0.083
Kr	0.046
Xe	0.028

Existen varias técnicas para incluir efectos cuánticos en simulaciones clásicas. Uranga-Piña *et. al* [19] describen a los átomos con el potencial del oscilador anarmónico en equilibrio térmico a una temperatura efectiva  $T'$ , de modo que las simulaciones clásicas se realicen a esta temperatura efectiva y así corregir los efectos de energía de punto cero aumentando la energía cinética del sistema. La relación entre la temperatura física  $T$  y la efectiva se describe como

$$T' = \frac{T_b}{1 + \frac{3gk_bT_b}{(m\omega^2)^2} \left[ \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{k_bT}\right) \right]}, \quad (2)$$

siendo

$$T_b = \frac{\hbar\omega}{2k_b} \left[ \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_bT}\right) \right]^{-1}, \quad (3)$$

$\omega$  la frecuencia del oscilador anarmónico,  $m$  la masa de los átomos,  $\hbar$  la constante de Plank dividida por  $2\pi$ ,  $k_b$  la constante de Boltzman y  $g$  el coeficiente anarmónico.

Pirani *et. al* [20–22] han empleado en varios estudios un potencial de interacción por pares que tiene la forma básica de un Lennard–Jones, pero incluye un término de corrección que es capaz de describir mejor las interacciones entre átomos, por este motivo ha sido denominado *Improved Lennard–Jones*.

Otra forma de tener en cuenta los efectos cuánticos en simulaciones con modelos clásicos es utilizar un potencial clásico y realizarle una corrección a partir de la metodología propuesta por Feynman y Hibbs [23]. Este método ha sido estudiado y empleado exitosamente por varios autores [24–29]. Los resultados obtenidos de esta manera permiten ganar en exactitud con respecto a los modelos clásicos sin un consumo de cómputo excesivo comparado a las simulaciones empleando Dinámica Molecular Clásica.

El interés fundamental del presente estudio está dirigido a modelar y simular el crecimiento de sólidos de gases nobles dopados con hexacarbonilo de tungsteno, con el empleo de diferentes aproximaciones para considerar efectos cuánticos como el movimiento de punto cero. Entre las aproximaciones que se utilizan está la corrección cuántica a la temperatura y el empleo de potenciales efectivos que dependen directamente de la temperatura, como son los potenciales de Feynman-Hibbs de 2do y 4to orden, o de potenciales parametrizados para un rango de temperaturas como el Improved Lennard-Jones. El trabajo está organizado, a continuación, en una sección de materiales y métodos, donde se explican brevemente las características del modelo que se utiliza y los métodos de simulación que se emplean. La siguiente sección está dedicada a los resultados obtenidos, los cuales se analizan en la sección dedicada a las discusiones y finalmente se presentan las conclusiones.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

La construcción del modelo teórico, que permite la simulación del proceso de crecimiento de las matrices de gases nobles dopadas con  $W(CO)_6$ , se realiza sobre la base de considerar las principales características del experimento. En este último, las muestras experimentales se obtienen de la condensación de un gas a baja presión, constituido por una mezcla con proporciones establecidas de átomos anfitriones y moléculas huéspedes, sobre una superficie que se mantiene a muy baja temperatura. En los estudios experimentales se analizan los sistemas integrados por Ne, Ar y Kr. En este trabajo se estudian todos estos casos antes mencionados y se incluye, además, el estudio del sistema con Xe.

### II.1. Modelo físico

El modelo físico empleado para simular el crecimiento de la matriz se fundamenta en trabajos anteriores [2, 14–17, 30] y se representa esquemáticamente en la figura 1.

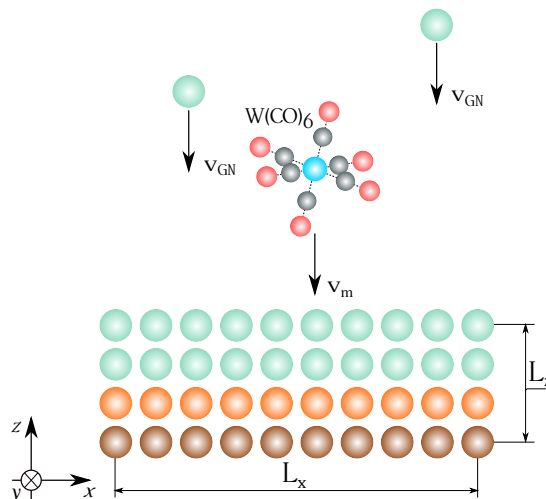


Figura 1. Representación gráfica del modelo físico empleado en las simulaciones de crecimiento matricial.

Inicialmente se construye un sustrato del material anfitrión replicando una celda unidad *fcc* 6, 6 y 2 veces en las direcciones *x*, *y* y *z* respectivamente, para un total de cuatro capas y 288 átomos. En la tabla II se muestra, para cada gas noble, la distancia al vecino más próximo empleada y las consecuentes longitudes del sustrato.

Tabla 2. Datos cristalográficos utilizados en la composición del sustrato y las correspondientes longitudes en cada dirección cartesiana.

Gas noble	$r_{nn}$ [Å]	$L_x (= L_y), L_z$ [Å]	Ref.
Ne	3.16	24.58, 6.70	[31]
Ar	3.78	29.40, 8.02	[18]
Kr	3.98	30.96, 8.44	[18]
Xe	4.34	33.76, 9.21	[18]

Los átomos de la capa inferior del sustrato se mantienen fijos, representando la superficie enfriada sobre la que se depositan los elementos. La capa siguiente actúa como un termostato: un algoritmo de reescalamiento de velocidades [18] mantiene al sistema a una temperatura establecida extrayendo la energía que a este adiciona el impacto de las partículas depositadas. Las restantes capas permanecen solo bajo la influencia de las restricciones propias del potencial empleado.

Las partículas depositadas comienzan su recorrido desde posiciones aleatorias en el plano (*x*, *y*), a una altura que asegure la interacción gradual del elemento que está siendo depositado con respecto a los que ya forman parte del sistema. Su velocidad inicial se establece solo en la dirección negativa de *z*, tomando en consideración que se simula una porción muy pequeña de la muestra y que tras la deposición de varios átomos la superficie estará ondulada.

## II.2. Simulación

En primera instancia se deposita la molécula de  $W(CO)_6$  y luego, cada 5 fs, se deposita un átomo de gas noble. Este intervalo de tiempo, que caracteriza al flujo de material depuesto, garantiza que la energía adicional transmitida al sistema por el impacto sea lentamente transferida a los grados de libertad vibracionales del cristal. El aumento de energía es disipado lentamente por la segunda capa, de modo que el sistema se encuentre en equilibrio cuando se libere la siguiente partícula a deponer. Como consecuencia del impacto de la partícula siendo depositada con el sólido crecido, en la zona cercana a la interacción se experimentará un aumento de la temperatura. Este fenómeno posibilita cierto grado de movilidad de las partículas en las capas superiores del sólido y su posterior acomodamiento para continuar creciendo la estructura cristalina. La matriz se considera finalizada tras la deposición de 419 átomos de gas noble.

Se utilizan condiciones periódicas de frontera en las direcciones *x* y *y* con el radio de corte  $R_c = L_x/2$ . El paso de integración es  $dt = 1$  fs y se emplea el algoritmo de Verlet de velocidades [32, 33] para la integración de las ecuaciones del movimiento de las partículas. La velocidad inicial de los átomos de gas noble depositados es  $v_{GN} = 4$  Å/ps y la de la molécula  $v_m = v_{GN} \sqrt{m_{GN}/m_m}$ , empleando el teorema de

equipartición de la energía. La segunda capa del sustrato se mantiene a 4 K.

## II.3. Potenciales de interacción

Las interacciones intramoleculares del  $W(CO)_6$  se simulan mediante el campo de fuerzas *Classical Force Field* (C.F.F) [34], empleando sus términos de enlace, ángulos planos y ángulos diedros.

Las interacciones interatómicas entre los átomos de la molécula y cada gas noble (GN) se describen por una función del tipo Van der Waals 9-6 [35]

$$U(r_{ij}) = \varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^9 - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4)$$

Los parámetros de la ecuación (4) se obtienen mediante las reglas de combinación que reflejan las ecuaciones (5) y (6). Los valores de los parámetros utilizados para el cálculo del potencial se muestran en la tabla III para cada elemento.

$$\varepsilon_{ij} = 2 \frac{\sigma_i^3 \cdot \sigma_j^3}{\sigma_i^6 + \sigma_j^6} \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \quad (5)$$

$$\sigma_{ij} = \sqrt[6]{\frac{\sigma_i^6 + \sigma_j^6}{2}} \quad (6)$$

Tabla 3. Parámetros empleados para los elementos del sistema con la función descrita por la ecuación (4).

Elemento	$\varepsilon_i$ [kcal/mol]	$\sigma_i$ [Å]
Ne	0.071	3.13
Ar	0.246	3.84
Kr	0.299	4.14
Xe	0.455	4.56
C	0.054	4.01
O	0.240	3.54
W	12.05	2.93

Las interacciones interatómicas entre los gases nobles, con excepción del Ne, se simulan por una función potencial del tipo Lennard–Jones (L–J). Los parámetros utilizados se presentan en la tabla IV.

Tabla 4. Parámetros empleados por la función del tipo L–J para simular las interacciones interatómicas GN–GN del Ar, Kr y Xe.

Elemento	$\varepsilon_i$ [kcal/mol]	$\sigma_i$ [Å]
Ar	0.246	3.84
Kr	0.299	4.14
Xe	0.455	4.56

A diferencia de los ya mencionados gases nobles, las interacciones Ne–Ne han sido simuladas con anterioridad por varios autores [8, 9] con una función potencial del tipo Morse, como la mostrada a continuación

$$U(r_{ij}) = D \left[ 1 - e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} \right]^2 - D, \quad (7)$$

con parámetros  $D = 29.36 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha = 2.088 \text{ Å}^{-1}$  y  $r_0 = 3.091 \text{ Å}$ .

También, Pirani y col. [20] proponen una función potencial capaz de describir comportamientos cuánticos y se emplea para simular interacciones Ne–Ne en el mencionado estudio. La forma funcional es

$$U(r_{ij}) = \varepsilon \left[ \frac{m}{n(r) - m} \left( \frac{r_m}{r_{ij}} \right)^{n(r)} - \frac{n(r)}{n(r) - m} \left( \frac{r_m}{r_{ij}} \right)^m \right], \quad (8)$$

donde  $\varepsilon$  y  $r_m$  son la profundidad del pozo del potencial y su localización, respectivamente. El valor de  $m$  es 6 para sistemas neutro–neutro, 4 para iónico–neutro y 1 para iónico–iónico. Además,  $n(r)$  depende de  $r = r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  y toma la forma

$$n(r) = \beta + 4 \left( \frac{r}{r_m} \right) \quad (9)$$

siendo  $\beta$  un factor relacionado con la dureza de las partes interactuantes. De acuerdo con la investigación de Pirani y col. para el sistema Ne–Ne  $\beta = 9$ .

Con el objetivo de incluir correcciones cuánticas en los sistemas simulados es posible desarrollar la función potencial clásica requerida según la metodología propuesta por Feynman y Hibbs [23]. En concordancia con Sesé [26], la corrección cuántica de Feynman–Hibbs se obtiene de la siguiente manera:

$$U_{AB}^{FH(2p)}(\vec{r}) = \sum_{n=0}^p \frac{1}{n!} \left( \frac{\beta \hbar^2}{24 \mu} \right)^n \nabla^{2n} [U_{AB}(\vec{r})] \quad (10)$$

donde  $\nabla^0 = 1$ ,  $p = 0, 1, 2$  corresponde al potencial clásico  $U_{AB}$ , al Feynman–Hibbs de orden 2 (FH2) y al Feynman–Hibbs de orden 4 (FH4), respectivamente,  $\beta = 1/k_b T$  y  $\mu$  es la masa reducida de las partículas interactuantes. En el caso que  $U_{AB}(\vec{r})$  depende de  $r = |\vec{r}|$ , partiendo de la ecuación (10) y siguiendo los resultados obtenidos en [27] se tiene que

$$U_{AB}^{FH2}(r) = U_{AB}(r) + \frac{\beta \hbar^2}{24 \mu} \left[ U_{AB}''(r) + \frac{2}{r} U_{AB}'(r) \right] \quad (11)$$

y

$$U_{AB}^{FH4}(r) = U_{AB}^{FH2}(r) + \frac{1}{2} \left( \frac{\beta \hbar^2}{24 \mu} \right)^2 \left[ U_{AB}^{(IV)}(r) + \frac{4}{r} U_{AB}'''(r) \right] \quad (12)$$

El criterio selectivo entre el término cuadrático y el de orden cuatro se basa en la temperatura del sistema. Rodríguez–Cantano y col. [27] reportan que los potenciales FH2 y FH4 son útiles para temperaturas  $4\text{K} \leq T \leq 6\text{K}$ , mientras que para temperaturas  $T > 6\text{K}$  el uso de FH2 es más acertado. En estos intervalos, si bien no se encuentran en perfecta concordancia con los resultados obtenidos de cálculos cuánticos más exactos, los potenciales efectivos mejoran significativamente al clásico. Por su menor costo computacional, en este trabajo se utiliza el desarrollo de segundo orden.

### III. RESULTADOS

Se realizaron los cálculos para simular 1000 crecimientos de cada uno de los sistemas GN/W(CO)<sub>6</sub> a las temperaturas

del experimento y efectiva. Con el objetivo de identificar los sitios se tomó como criterio la forma geométrica que adopta el medio inmediato que rodea a la molécula en uno de los planos que contiene al átomo de tungsteno (centro de simetría de la molécula).

#### III.1. Matrices de Ne

Para estudiar al sistema Ne/W(CO)<sub>6</sub> se emplean cuatro aproximaciones. La primera, designada como  $U_{\text{Morse}}$ , simula las interacciones Ne–Ne según la función de energía potencial tipo Morse descrita en la ecuación (7), las interacciones interatómicas Ne – W, Ne – C y Ne – O según la función Van der Waals descrita por la ecuación (4) y las interacciones intramoleculares del W(CO)<sub>6</sub> empleando el campo de fuerzas C.F.F. La temperatura establecida es la física: 4 K.

La figura 2 muestra las geometrías de los sitios así obtenidos. En el 96 % de las simulaciones la molécula quedó equilibrada dentro de la matriz tras remover 10 átomos de gas noble. El sitio obtenido de esta forma se ha denominado S3. Las restantes contribuciones son casi insignificantes: con remoción de 8 átomos (S1) el 1 %, 9 átomos (S2) el 1 % y 12 átomos (S4) el 2 %. Obsérvese que la geometría de los sitios S2 y S4 solo difieren de S3 en la posición de uno de los átomos mostrados y en consecuencia en el número de vacancias. De manera general y teniendo en cuenta que el sitio es una cavidad y no solo el plano mostrado como criterio de identificación se puede afirmar que se está en presencia del mismo sitio, pero logrado tras remover un número diferente de átomos. En su conjunto el sitio se identifica como S234.

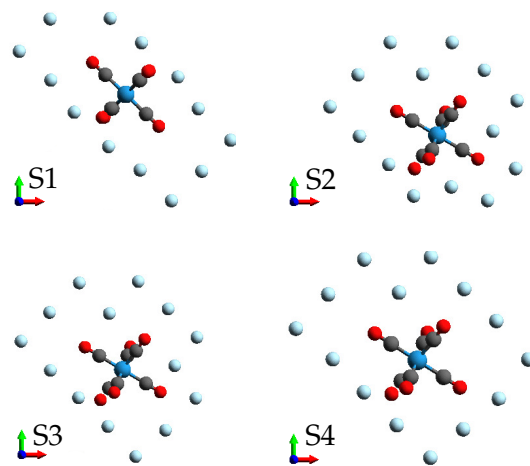


Figura 2. Geometría de los principales sitios identificados en el sistema Ne/W(CO)<sub>6</sub> empleando la aproximación  $U_{\text{Morse}}$ .

La segunda aproximación, denominada  $U_{\text{Teff}}$ , es la corrección a la temperatura dada por la ecuación (2). Las interacciones se simulan de la misma manera que en  $U_{\text{Morse}}$ , pero en lugar de 4 K la simulación se realiza a la temperatura efectiva  $T' = 15.1\text{K}$  obtenida de la ecuación (2) para este sistema.

En el 99 % de las simulaciones la molécula quedó atrapada en el interior de la matriz tras remover 7 átomos de Ne, ocupando el sitio denominado S5-x. El restante 1 % de las simulaciones

presenta una geometría distinta que se logra tras remover 10 átomos de Ne, designada como S6 (ver figura 3).

La tercera aproximación, denominada  $U_{ILJ}$ , se basa en el empleo de la ecuación (8) para simular las interacciones interatómicas Ne–Ne. El resto de las interacciones se mantiene como en la aproximación  $U_{Morse}$  y la temperatura es la física: 4 K.

El 100 % de las simulaciones presentan a la molécula en un sitio donde ha removido 7 átomos de Ne y el átomo de tungsteno ocupa una posición sustitucional en la red cristalina. Este sitio se ha denominado S5-y (ver figura 3). La configuración así obtenida muestra un estado de equilibrio muy marcado.

Obsérvese que el sitio S5-x, obtenido al utilizar la aproximación  $U_{Teff}$  es esencialmente el mismo que el obtenido al emplear la aproximación  $U_{ILJ}$  (S5-y), solo variando la dirección en que se orienta la molécula. En casos como este, donde solo cambia la dirección cristalográfica en que se orienta la molécula no se consideran distintos los sitios. Es por esto que los sitios denominados S5-x y S5-y son, en definitiva, el mismo sitio S5.

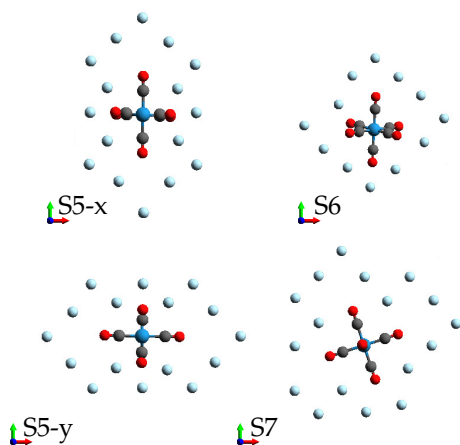


Figura 3. Geometría de los principales sitios identificados en el sistema Ne/W(CO)<sub>6</sub> empleando la aproximación  $U_{Teff}$  (S5-x y S6), la aproximación  $U_{ILJ}$  (S5-y) y la aproximación  $U_{FH2}$  (S7).

Los valores de los parámetros empleados en las funciones de energía potencial se reportan en la literatura para cierto rango de temperaturas. Estos se extraen, en ocasiones, de experimentos como los de espectroscopía de infra-rojo, que se realizan sobre los sistemas de interés a determinada temperatura. En otras ocasiones, se obtienen a partir de cálculos *ab-initio*, donde la temperatura del sistema se define como 0 K.

La incorporación del efecto de la temperatura en la interacción, permite incluir en la simulación clásica efectos cuánticos como el movimiento de punto cero. Esto se logra introduciendo la temperatura efectiva. Potenciales efectivos, como los de Feynman-Hibbs, incluyen explícitamente su dependencia con la temperatura, y por tanto consideran el movimiento de punto cero. En el caso del potencial  $U_{ILJ}$ , sus parámetros fueron optimizados para reproducir las interacciones en un rango de temperaturas, de modo que describa correctamente dicho efecto cuántico. Para las interacciones Ne-Ne se utilizó este potencial a temperaturas

entre 2K y 30K [27]. El rango estudiado contiene tanto a la temperatura física, a la que se realizó el experimento, como a la temperatura efectiva calculada para los sólidos de Ne.

Las dos aproximaciones que se abordaron para incluir los efectos cuánticos asociados al movimiento de punto cero ( $U_{Teff}$  y  $U_{ILJ}$ ) aportaron resultados similares.

La cuarta aproximación, denominada  $U_{FH2}$ , simula las interacciones entre los elementos del sistema con los mismos potenciales de interacción que la aproximación  $U_{Morse}$  pero utilizando el desarrollo FH2 de las ecuaciones (4) y (7).

Las matrices obtenidas al emplear esta aproximación presentan alto grado de deformación del cristal en la zona superior de la molécula. Este hecho dificulta la identificación de las vacancias y en consecuencia la descripción de los sitios. Sin embargo, se identifica generalmente la remoción de entre 13 y 15 átomos para ubicar la impureza en el cristal. Este comportamiento se debe a la mayor repulsividad del potencial de interacción interatómico, con respecto a los anteriormente descritos. En la figura 3 se muestra la geometría del sitio obtenido (S7).

Debido a las irregularidades en las matrices de la aproximación  $U_{FH2}$  se decidió realizar esta misma simulación pero sin corregir las funciones de energía potencial que describen las interacciones interatómicas Ne – O, Ne – C y Ne – W. O sea, en este caso solo se aplicó la metodología propuesta por Feynman y Hibbs a la ecuación (7) que describe las interacciones Ne–Ne. Los resultados muestran también un alto grado de deformación de la matriz de gas noble encima de la molécula, y los sitios obtenidos son mucho más variados que el único obtenido empleando la corrección cuántica en todas las interacciones. Esta aproximación se identifica como  $U_{FH2-SN}$ , haciendo referencia a que “solo se aplica en el neón” la corrección.

El hecho que las aproximaciones  $U_{FH2}$  y  $U_{FH2-SN}$  presenten un alto grado de deformación de la matriz puede significar que el uso de las correcciones Feynman–Hibbs no son adecuadas para describir este tipo de sistema. Sin embargo, las interacciones entre átomos de Ne son muy bien descritas con esta aproximación. En la figura 4 se muestran tres matrices seleccionadas aleatoriamente de las muestras generadas y se observan las deformaciones que claramente induce la presencia de la impureza, pues en el caso que no se ha depositado la molécula, solo átomos de gas noble, la estructura cristalina muestra una composición adecuada.

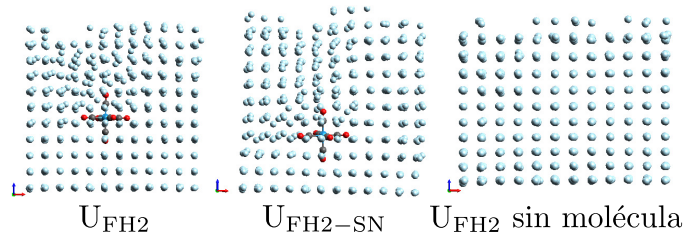


Figura 4. Vista lateral de las matrices obtenidas con el empleo de las diferentes aproximaciones FH2 para describir al sistema.

Precisamente una pregunta clave a responder para entender los espectros obtenidos en este tipo de experimento es cuánto

deforma la presencia de la molécula al medio que la rodea. Una comparación de la influencia de la impureza en las matrices de neón empleando las cuatro aproximaciones utilizadas se muestra en la figura 5. En ella se presenta la función de distribución radial de los átomos de Ne promediada en todas las simulaciones. Se observa que de manera general ocurren desviaciones al introducirse la molécula en el interior de la matriz.

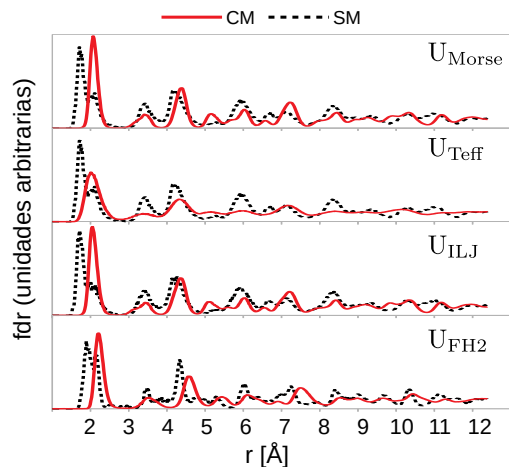


Figura 5. Funciones de distribución radial calculadas para las cuatro aproximaciones utilizadas en la simulación del sistema  $\text{Ne}/\text{W}(\text{CO})_6$ . CM se refiere a que el cálculo se realiza “con la molécula” en el interior de la matriz y SM a que se realiza “sin la molécula”.

Al emplear la aproximación  $U_{\text{Teff}}$  se observa la mayor deslocalización de las bandas. Esto se debe al aumento de la amplitud de las vibraciones de los átomos del cristal con respecto a su posición de equilibrio como consecuencia del aumento de la temperatura. Incluso las aproximaciones de Feynman–Hibbs muestran menor deslocalización de las bandas debido a que solo presentan estructuras cristalinas desordenadas en zonas específicas del cristal.

El comportamiento general mostrado en la figura 5 describe un desplazamiento de los picos hacia valores mayores del radio cuando se deposita la molécula. Esto indica que la influencia de la impureza dentro de la matriz no solo evita que los átomos, en el proceso de deposición, conformen el cristal de neón, o sea, crea vacancias, sino que además ejerce cierta repulsión sobre los que estén ubicados en sus alrededores.

Las simulaciones realizadas con la aproximación  $U_{\text{ILJ}}$  conducen a un mayor equilibrio y organización en la estructura de la matriz. La explicación a este resultado se encuentra en la forma funcional del potencial. En la figura 6 se representa la corrección que introduce  $U_{\text{ILJ}}$  en la zona atractiva del potencial, de manera que la energía de interacción entre los átomos que se encuentran en la mencionada zona está caracterizada por un pozo más profundo en  $4.36 \text{ cm}^{-1}$  respecto al pozo que aparece con la aproximación  $U_{\text{Morse}}$ . Esto permite sugerir que con la aplicación de la aproximación  $U_{\text{ILJ}}$  el sistema alcanza ligeramente mayor estabilidad que con el caso de la aproximación  $U_{\text{Morse}}$ .

La figura 6 muestra que al aplicar la corrección  $U_{\text{FH2}}$  el mínimo de la función potencial se desplaza de forma que donde había equilibrio ahora existe una fuerte repulsión, además

la profundidad del pozo se reduce. Como consecuencia, las interacciones al emplear la corrección FH2 son más repulsivas y la matriz se deforma en mayor medida. Sin embargo, es importante observar que la matriz solo se deforma en la zona superior de la molécula y que en las restantes áreas del cristal mantiene un alto grado de simetría (ver figura 4).

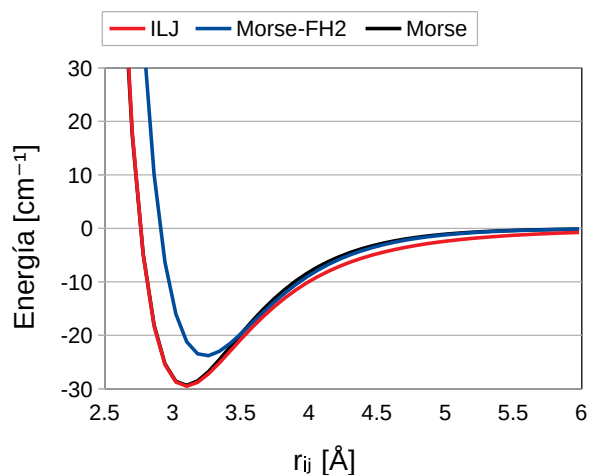


Figura 6. Potenciales de interacción por pares que describen las interacciones interatómicas  $\text{Ne} - \text{Ne}$  en las aproximaciones  $U_{\text{Morse}}$ ,  $U_{\text{ILJ}}$  y  $U_{\text{FH2}}$  aplicado a la ecuación (7).

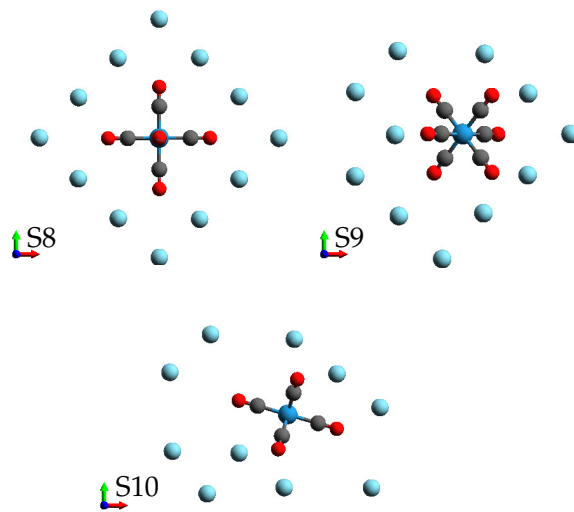


Figura 7. Geometría de los principales sitios identificados en los sistemas  $(\text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe})/\text{W}(\text{CO})_6$  empleando el potencial L–J para las interacciones GN–GN.

Tabla 5. Distribución de sitios y vacancias (v) en que queda atrapada la molécula  $\text{W}(\text{CO})_6$  en matrices de Ne a 4 K y a 15.1 K.

	S1 (%)	S234 (%)			S5 (%)	S6 (%)
	8v	9v	10v	12v	7v	10v
4 K	1.0	1.0	96.0	2.0	0.0	0.0
15.1 K	0.0	0.0	0.0	0.0	99.0	1.0

En los sistemas formados por GN más pesados ( $\text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ ) el comportamiento es más clásico, y por tanto no se consideró la aproximación  $U_{\text{FH2}}$  en el estudio de los mismos. Por otro lado, las aproximaciones  $U_{\text{Teff}}$  y  $U_{\text{ILJ}}$  aportaron resultados similares en el estudio de las matrices de Ne. Estos elementos fueron considerados para estudiar al resto de los sistemas solo con las aproximaciones clásica y  $U_{\text{Teff}}$ .

En la tabla V se resumen las características de los principales sitios siguiendo el criterio establecido en el párrafo anterior.

En las matrices de Ar, Kr y Xe se identifican tres sitios fundamentales en los que queda atrapada la molécula. Sus geometrías se muestran en la figura 7.

### III.2. Matrices de Ar

En las muestras de Ar/W(CO)<sub>6</sub>, a la temperatura física  $T = 4$  K, se obtuvieron distintos sitios en los que puede alojarse la molécula en el cristal. En el 63 % de las ocasiones la molécula adopta la configuración S8 al desplazar 6 átomos de Ar, mientras que en el 35.9 % de las muestra la impureza se deposita en el sitio S9 desplazando entre 6 y 7 átomos de la red cristalina. En el 1.1 % de las simulaciones la molécula suele depositarse adoptando la configuración S10, removiendo entre 8 y 9 átomos de Ar.

Al realizar las simulaciones a la temperatura efectiva  $T' = 30.9$  K, en el 5.7 % de las muestras la impureza se deposita generando el sitio S8, desplazando 6 átomos de la matriz. En el restante 94.3 % de las simulaciones la molécula adopta la configuración S9, desplazando entre 6 y 7 átomos de Ar. La tabla VI resume la distribución de los sitios antes descrita.

Tabla 6. Distribución de sitios y vacancias (v) en que queda atrapada la molécula W(CO)<sub>6</sub> en matrices de Ar a 4 K y a 30.9 K.

	S8 (%)		S9 (%)		S10 (%)	
	6v	6v	7v	8v	9v	9v
4 K	63	17.1	18.8	1.1	0	0
30.9 K	5.7	81.9	12.4	0	0	0

Tabla 7. Distribución de sitios y vacancias (v) en que queda atrapada la molécula W(CO)<sub>6</sub> en matrices de Kr a 4 K y a 25.9 K.

	S8 (%)		S9 (%)		S10 (%)	
	6v	6v	7v	8v	9v	9v
4 K	3.0	96.6	0.4	0	0	0
25.9 K	3.1	96.7	0.2	0	0	0

Este sistema muestra una marcada dependencia con la temperatura. En las simulaciones a 4 K la molécula adopta 3 configuraciones diferentes (S8, S9 y S10), siendo S8 la configuración predominante. Al aumentar la temperatura hasta 30.9K existe una redistribución de los sitios. A esta temperatura la impureza se deposita solo en dos sitios (S8 y S9), siendo S9 el sitio principal.

### III.3. Matrices de Kr

En el 2.3 % de las muestras de Kr/W(CO)<sub>6</sub>, a la temperatura física  $T = 4$  K, la molécula se deposita en la configuración S8, desplazando 6 átomos de Kr, mientras que en el 97.0 % de las simulaciones la impureza es atrapada en el sitio S9, desplazando entre 6 y 7 átomos de la red cristalina. Al realizar las simulaciones a la temperatura efectiva  $T = 25.9$  K, el 3.3 % de las matrices adopta una configuración S8, removiendo 6 átomos de la matriz, mientras que en el 96.7 % la impureza se deposita en el sitio S9, desplazando entre 6 y 7 átomos del cristal. La tabla VII muestra los detalles antes expuestos.

### III.4. Matrices de Xe

En el 95.5 % de las muestras, a la temperatura física  $T = 4$  K, la molécula se aloja en el interior de la matriz de Xe desplazando 6 átomos, en la configuración S9, mientras el 4.5 % de las ocasiones se deposita adoptando la configuración S8, desplazando también 6 átomos del cristal. Al aplicar la corrección a la temperatura en este sistema se obtienen resultados similares. El 95.9 % de las muestras se depositan en una configuración S9 generando 6 vacancias y el restante 4.1 % desplaza también 6 vacancias pero la molécula adopta una configuración S8. La tabla VIII muestra los resultados descritos.

Tabla 8. Distribución de sitios y vacancias (v) en que queda atrapada la molécula W(CO)<sub>6</sub> en matrices de Xe a 4 K y a 26 K.

	S8 (%)		S9 (%)		S10 (%)	
	6v	6v	7v	8v	9v	9v
4 K	4.5	95.5	0	0	0	0
26 K	4.1	95.9	0	0	0	0

## IV. DISCUSIÓN

En la tabla IX se reportan los valores de distancia al vecino más próximo ( $r_{nn}$ ) de los sólidos de GN, factor importante en la formación de los sitios en que queda atrapada la impureza en las diferentes matrices.

Tabla 9. Distancia al vecino más próximo ( $r_{nn}$ ) que caracteriza a los sólidos de gases nobles.

GN	Ne	Ar	Kr	Xe
$r_{nn}$	3.16	3.76	4.01	4.35

Como era de esperar al aumentar  $r_{nn}$  disminuye el número de átomos removidos de los sólidos de gases nobles. En las matrices de Ne existen varios probables, desplazando entre 6 y 13 átomos de la red cristalina. En los sólidos de Ar son removidos entre 6 y 9 átomos de la matriz en 3 sitios diferentes (S8, S9 y S10). La impureza en matrices de Kr se deposita en 2 configuraciones diferentes (S8 y S9) generando vacancias de entre 6 y 7 átomos del cristal. En los sólidos de Xe la molécula se deposita en los mismos sitios que en la matriz de Kr, aunque es importante destacar de que en este sistema la molécula huésped solo desplaza 6 átomos del cristal.

En las matrices de Ar la distancia al vecino más próximo ( $r_{nn}$ ), posee un valor intermedio entre los valores  $r_{nn}$  de las matrices de Xe y Ne. Es por ello que en este sistema se observan configuraciones que generan vacancias, con un número de átomos desplazados entre los valores correspondientes de los sistemas anteriores. Esto hace que para esta matriz se produzca un mayor número de configuraciones. A la temperatura de 4K el sitio predominante en los sólidos de Ar es el S8, producto de una estabilidad cinética de esta configuración. Al aumentar la temperatura, la molécula obtiene la energía necesaria para alcanzar su configuración más estable (S9), desplazando de igual manera 6 átomos del cristal.

#### IV.1. Energía de solvatación

Un parámetro importante en la caracterización de los sitios es su estabilidad. Una forma de caracterizar la estabilidad del sitio es empleando la energía de interacción del  $W(CO)_6$  con todos los átomos de gases nobles que se encuentran a su alrededor, en este caso en un bloque de  $(5 \times 5 \times 4)a$ , siendo  $a$  la constante de la red cristalina; el parámetro así calculado se conoce como energía de solvatación. En la figura 8 se muestra un histograma de energía de solvatación para cada sistema.

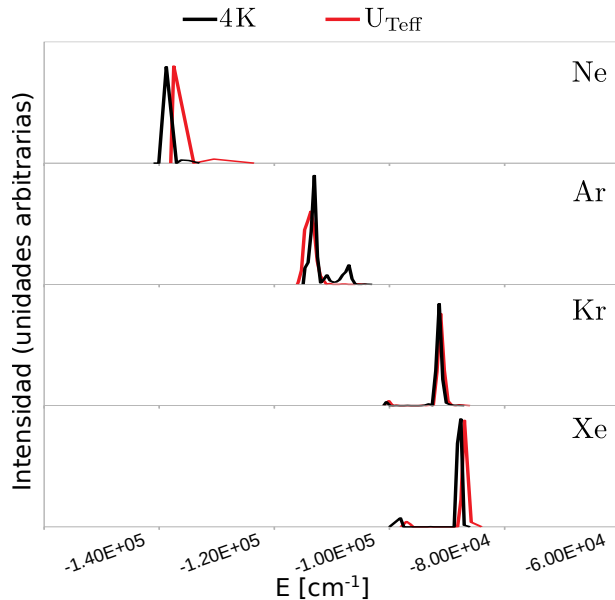


Figura 8. Histograma de energía de solvatación para cada sistema simulado a 4 K y a temperatura efectiva.

Una sola banda se observa en Ne a 4 K, y está asociada a la configuración S234. A la temperatura efectiva  $T' = 15.1$  K, y debido a la redistribución de los sitios experimentada por el sistema, esta banda corresponde a la configuración S5, donde se desplazan 7 átomos de la matriz. La intensidad de las bandas se correlaciona con los detalles presentados en la tabla V.

Con respecto a la energía de solvatación el sistema  $Ar/W(CO)_6$  presenta un comportamiento interesante. A 4 K se observan 3 bandas, la mayor de ellas está asociada al sitio S8, que remueve 6 átomos de Ar; la menor está relacionada con la configuración S10, que desplaza entre 8 y 9 átomos de la matriz; la banda restante corresponde al sitio S9, que desplaza de la red entre 6 y 7 átomos. Al cambiar a la temperatura efectiva 30.9 K, debido a un reordenamiento de los sitios, aparece solo una banda correspondiente a la configuración S9, que desplaza entre 6 y 7 átomos del retículo cristalino. La intensidad de las bandas en Ar está relacionada con los detalles presentados en la VI.

Los sistemas  $Kr/W(CO)_6$  y  $Xe/W(CO)_6$  no tienen una dependencia marcada con la temperatura, fenómeno que se observa en la distribución de sitios de las tablas VII y VIII, respectivamente. Ambos sistemas presentan un comportamiento similar, tienen 2 bandas. La mayor de ellas corresponde al sitio S9, que desplaza entre 6 y 7 átomos de la

matriz, la menor de las bandas es prácticamente despreciable y se relaciona con la configuración S8, que remueve 6 átomos del cristal.

Para los sólidos de Kr y de Xe dopados con  $W(CO)_6$ , una de las bandas presentes en el histograma de energías de solvatación, a la temperatura efectiva, corresponde a los sitios S8, con contribuciones de alrededor del 3 % y el 4 % respectivamente. Sin embargo, en las matrices de Ar, para la temperatura efectiva, la contribución de estos sitios no se aprecia, a pesar de tener un peso de casi un 6 %. Esto se debe a que en los cristales de Ar, se produce una mayor deslocalización de los átomos del sólido, con el aumento de la temperatura, en comparación con las matrices de Kr y Xe. Como consecuencia de la mayor deslocalización, las configuraciones S8 y S9 adquieren valores cercanos de energía, contribuyendo a una única banda, más ancha, en el histograma de energías de solvatación.

De manera general, se establece una clara relación entre las bandas observadas en el histograma de energía de solvatación y las distribuciones de sitios obtenidas. Se puede apreciar que los sitios que generan cavidades menores usualmente poseen menor energía que aquellos que remueven un número mayor de átomos de la red. La energía de solvatación tiene un papel fundamental en la estabilización de la molécula en cada configuración adoptada.

#### IV.2. Comparación con los experimentos

Los autores de los experimentos sugieren la presencia de efectos de sitio en los sistemas  $GN/W(CO)_6$ , existiendo diferentes configuraciones de la impureza en un mismo cristal. Además plantean que las cavidades que genera la molécula son mayores conforme disminuye el radio al vecino más próximo en estos sólidos. Estos resultados son consistentes con los presentados anteriormente.

Al realizar un *annealing* en  $Kr/W(CO)_6$  hasta 60 K en los experimentos se observan variaciones en la intensidades de las bandas en el espectro IR debido a una redistribución de los sitios [5]. Este resultado se corresponde con los resultados reportados en la tabla VII: al aumentar la temperatura en este sistema existe una tendencia a la mayor estabilización de la configuración S9, por lo que es de esperar que para la temperatura reportada en el experimento la contribución del sitio S8 desaparezca.

## V. CONCLUSIONES

La simulación de sistemas  $GN/W(CO)_6$  muestra que la molécula es atrapada mayoritariamente en 4 configuraciones, desplazando entre 6 y 12 átomos del sólido. La cantidad de átomos removidos y los tipos de sitios depende de la matriz, siendo más variado en las matrices más ligeras (Ne y Ar). Sitios de 13 átomos removidos, como los que sugieren los trabajos experimentales, no fueron observados. Para las matrices de Ne se obtuvieron sitios con hasta 12 átomos removidos. La cantidad de átomos desplazados depende principalmente de los potenciales de interacción  $GN-W(CO)_6$  y de las características geométricas de los cristales. Los sitios que generan una menor cavidad son usualmente los más



estables, producto de factores termodinámicos y estéricos. Solo los sistemas Ne/W(CO)<sub>6</sub> y Ar/W(CO)<sub>6</sub> presentan una dependencia marcada con la temperatura, corroborándose una vez más que al disminuir la masa del GN los efectos cuánticos en las matrices son más pronunciados.

Los resultados obtenidos, al utilizar potenciales aditivos por pares del tipo Lennard Jones, para simular las interacciones gas noble-gas noble, introduciendo correcciones cuánticas a la temperatura, en las aproximaciones anarmónicas y armónicas, condujeron a los mismos resultados que proporcionó la descripción de las interacciones gas noble-gas noble, a través del potencial aditivo por pares Improved Lennard-Jones, el cual está parametrizado en función de la temperatura. Sobre la base de los resultados que aportaron estas dos vías de introducir las correcciones cuánticas en el modelo, no hay un criterio que permita definir la mejor de estas dos aproximaciones. Los potenciales efectivos de Feynman-Hibbs no aportaron buenos resultados, al no poder estabilizarse la estructura del sólido.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean reconocer la colaboración del profesor Maykel Marquez Mijares y del personal del Sistema de Cálculo Computacional Avanzado del Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas por el apoyo brindado durante la realización de este trabajo. G. Rojas-Lorenzo agradece la colaboración de las investigadoras del Instituto de Ciencias Moleculares de Orsay, C. Crepin y W. Chin.

Esta investigación fue financiada por el CITMA a través del Programa Nacional de Ciencias Básicas PNCB P223LH001-108, y por el proyecto Hubert Curien - Carlos J. Finlay 41805NA.

## REFERENCIAS

- [1] M. Winter, K. Seranski, y U. Schurath, *Chem. Phys.* **159**, 235 (1992).
- [2] G. Rojas-Lorenzo, M. Lara-Moreno, A. Gutierrez-Quintanilla, M. Chevalier, C. Crépin, *Low Temp. Phys.* **45**, 317 (2019).
- [3] E. L. Rodríguez-Rodríguez, L. Uranga-Piña, A. Martínez-Mesa, *Rev. Cub. Fis.* **30**, 14 (2013).
- [4] R. Thon, *et. al*, *J. Phys. Chem. A* **117**, 8145 (2013).
- [5] R. Thon, W. Chin, D. Chamma, J.-p. Galaup, A. Ouvrard, B. Bourguignon y col., *J. Chem. Phys.* **145**, 1 (2016).
- [6] R. Thon *et. al*, *J. Lumin.* **191**, 78 (2017).
- [7] S. Jimenez, M. Chergui, G. Rojas-Lorenzo, J. Rubayo-Soneira, *J. Chem. Phys.* **114**, 5264 (2001).
- [8] F. Vigliotti, L. Bonacina, M. Chergui, G. Rojas-Lorenzo, J. Rubayo-Soneira, *Chem. Phys. Lett.* **362**, 31 (2002).
- [9] G. Rojas-Lorenzo, J. Rubayo-Soneira, F. Vigliotti, M. Chergui, *Phys. Rev. B* **67**, 1 (2003).
- [10] G. Rojas-Lorenzo, J. Rubayo-Soneira, S. A. Fernández, M. Chergui, *J. Chemistry A* **107**, 8225 (2003).
- [11] G. Rojas-Lorenzo, J. Rubayo-soneira, S. F. Alberti, *Chem. Phys.* **362**, 34 (2009).
- [12] R. Lozada García y G. Rojas-Lorenzo, *Rev. Cub. Fis.* **28**, 28 (2011), *Rev. Cub. Fis. (errata)* **29**, 49 (2012).
- [13] R. Lozada-García, G. Rojas-Lorenzo, C. Crépin, M. Ryan, J. G. McCaffrey, *J. Phys. Chem. A* **119**, 2307 (2014).
- [14] C. Crépin, P. De Pujo, B. Bouvier, V. Brenner, P. Millié, *Chem. Phys.* **272**, 243 (2001).
- [15] R. Fraenkel y Y. Haas, *Chem. Phys. Lett.* **220**, 77 (1994).
- [16] R. Fraenkel y Y. Haas, *Chem. Phys.* **186**, 185 (1994).
- [17] R. Fraenkel, *et. al*, *The J. Phys. Chem. A* **104**, 3786 (2000).
- [18] G. Rojas-Lorenzo, "Estructura y Dinámica de Matrices de Gases Nobles Dopadas", Tesis Doctoral, Instituto Superior de Ciencias y Tecnología Nucleares (2003).
- [19] L. Uranga-Piña, A. Martínez-Mesa, J. Rubayo-Soneira, y G. Rojas-Lorenzo, *Chem. Phys. Lett.* **429**, 450 (2006).
- [20] F. Pirani, S. Brizi, L. F. Roncaratti, P. Casavecchia, D. Cappelletti, y F. Vecchiocattivi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5489 (2008).
- [21] F. Pirani, G. S. Maciel, D. Cappelletti, y V. Aquilanti, *Int. Rev. Phys. Chem.* **25**, 165 (2006).
- [22] F. Pirani, M. Albertí, A. Castro, M. Moix Teixidor, y D. Cappelletti, *Chem. Phys. Lett.* **394**, 37 (2004).
- [23] R. P. Feynman y A. R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals: Emended Edition* (2010).
- [24] G. A. Voth, *The J. Chem. Phys.* **94**, 4095 (1991).
- [25] N. Tchouar, F. Ould-Kaddour, y D. Levesque, *J. Chem. Phys.* **121**, 7326 (2004).
- [26] L. M. Sesé, *Mol. Phys.* **85**, 931 (1995).
- [27] R. Rodríguez-Cantano, R. Pérez De Tudela, M. Bartolomei, M. I. Hernández, J. Campos-Martínez, T. González-Lezana y col., *J. Phys. Chem. A* **120**, 5370 (2016).
- [28] L. M. Sese, *Mol. Phys.* **78**, 1167 (1993).
- [29] L. M. Sesé, *Mol. Phys.* **78**, 1167 (1993).
- [30] M. Ryan, M. Collier, P. D. Pujo, C. Cre, y J. G. McCaffrey, *J. Phys. Chem. A* **114**, 3011 (2010).
- [31] D. R. Lide y W. M. Haynes, (editores) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (2018), 19na edición.
- [32] V. Loup y L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [33] V. Loup y L. Verlet, *Phys. Rev.* **165**, 201 (1968).
- [34] H. Sun, S. J. Mumby, J. R. Maple, y A. T. Hagler, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2878 (1994).
- [35] D. A. Pearlman, *et. al*, *Comput. Phys. Commun.* **91**, 1 (1995).

This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0, <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) license.

