

Comparación de los procesos reactivos y de relajación vibracional en las colisiones de OH con O₂ vibracionalmente excitados; implicaciones atmosféricas

Y. Guerrero y J.D. Garrido

Dpto. de Física General y Matemáticas, Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InsTEC), Salvador Allende y Luaces, Apdo. Postal 6163, Ciudad de La Habana 10600, Cuba; garrido@instec.cu

Recibido el 1/06/2006. Aprobado en versión final el 1/12/2006

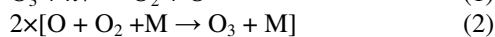
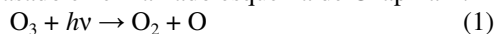
Abstract. A model is presented to investigate the reactive and vibrational relaxation processes occurring in collisions of vibrationally excited O₂ and OH. A steady-state approach is then used to evaluate the master equations leading to production of “odd-oxygen”. A comparison with the traditional Chapman rate and the Wodtke mechanism for ozone formation is also presented. It is shown that vibrational relaxation does not eliminate the possibility of reactive collisions leading to “odd-oxygen” formation at sufficiently high altitudes and hence ozone formation under stratospheric and mesospheric local thermodynamic disequilibrium (LTD) conditions can be effective. The calculated values for the additional “odd-oxygen” production may account for the reported ozone deficit in the tropics.

Sumario. Se presenta un modelo para investigar los procesos reactivos y de relajación molecular que ocurren en las colisiones del O₂ y el OH vibracionalmente excitados. Después se usa una aproximación de estado estacionario para evaluar las ecuaciones maestras (master equations) que conducen a la producción de “oxígeno impar”. Se realiza una comparación con la velocidad tradicional de Chapman y el mecanismo de Wodtke para la formación de ozono. Se muestra que la relajación vibracional no elimina la posibilidad de que las colisiones moleculares lleven a la formación de “oxígeno impar” a alturas suficientemente elevadas y, por tanto, a la formación de ozono bajo las condiciones de desequilibrio termodinámico local (DTL) existente en la meso y estratosfera. Los valores calculados para la producción de “oxígeno impar” pueden explicar el déficit de ozono reportado para las latitudes tropicales.

Palabras clave. atmospheric chemistry, 82.33.Tb, Chemical kinetics, 82.20.-w

1 Introducción

Desde la cuarta década de la pasada centuria, la determinación teórica de la concentración de ozono estratosférico se ha basado en el llamado esquema de Chapman¹:



Considerando el mismo, la velocidad de formación de

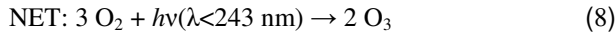
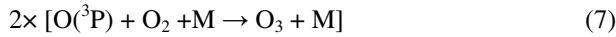
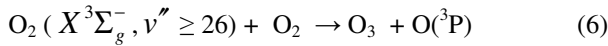
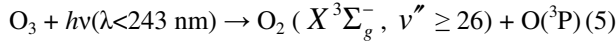
ozono viene dada por $2J_o(Z, \chi)[\text{O}_2]$, donde $J_o(Z, \chi)$ sería la frecuencia de la fotólisis del oxígeno integrada por longitudes de onda (aquí Z es la altura y χ el ángulo cenital) de manera que la concentración del oxígeno impar (O u O₃) en la aproximación de estado estacionario vendría dada por

$$[\text{O}_x]_{ss} = \{2J_o(Z, \chi)[\text{O}_2]/k_4\}^{1/2}$$

y el citado mecanismo sería nulo para el supuesto del O₃ estratosférico.

Durante los últimos años se han identificando varias

especies químicas que favorecen la destrucción del ozono dentro de diferentes procesos catalíticos pero, solo recientemente, han aparecido esfuerzos dirigidos a la determinación de nuevas alternativas para su producción. Dentro de este marco los enfoques teóricos actuales no han podido explicar las diferencias existentes entre las concentraciones predichas teóricamente y las observadas experimentalmente en la atmósfera media²⁻⁸. Esta contradicción, conocida como el problema del “déficit de Ozono”⁹⁻¹², justifica la propuesta de nuevos mecanismos como fuente de O₃ a partir de la colisión entre moléculas vibracionalmente excitadas en condiciones de desequilibrio termodinámico local¹³⁻¹⁹. Dentro de esta dirección de trabajo Wodtke y colaboradores propusieron un nuevo mecanismo para la formación de ozono¹⁵⁻¹⁹:

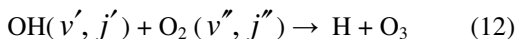
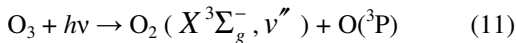
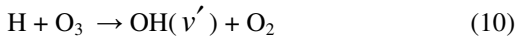


de manera que, considerando la condición de estado estacionario, la velocidad de formación de O₃ se calcularía según la expresión¹⁷:

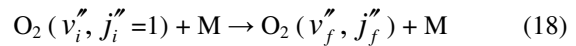
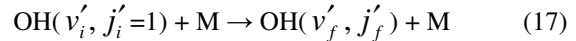
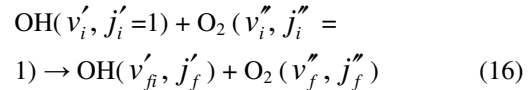
$$\frac{d[O_3(v'')]}{dt} = 2 \left(\frac{k_6}{k_d} \right) [O_3] \left\{ \int_{\lambda < 243} R_{v'' \geq 26}(\lambda) \Phi(\lambda) \sigma_{O_3}(\lambda) I_\lambda(Z, \chi) d\lambda \right\} \quad (9)$$

donde k_d representa la velocidad total de desaparición del O₂ (X³Σ_g⁻, v'' ≥ 26) producto de colisiones con otras moléculas, $R_{v'' \geq 26}$ refleja la probabilidad con que se formen esas moléculas de oxígeno altamente excitadas en la fotólisis (5), $\Phi(\lambda)$ es la fracción que corresponde al canal (5) de disociación (quantum yield), $\sigma_{O_3}(\lambda)$ es el coeficiente de absorción de la radiación del ozono e $I_\lambda(Z, \chi)$ es el flujo de fotones de longitud de onda λ . A pesar de los esfuerzos, tanto teóricos como experimentales, para validar el mecanismo propuesto por el grupo de Wodtke, no se ha obtenido evidencia de formación de O₃ con alta eficiencia mediante las reacciones (5)-(7)²⁰⁻²³. Sin embargo la hipótesis del DLT permanece como argumento válido para proponer mecanismos alternativos, incluyendo una generalización del esquema de Wodtke²¹.

Muy recientemente, se ha propuesto un nuevo ciclo con la participación de las especies químicas OH(v') y O₂(v'') excitadas vibracionalmente²⁴⁻²⁷ según el esquema:



En este mecanismo, la producción de ozono tiene lugar gracias al contenido energético de los grados de libertad internos de los reactantes, pues la reacción es altamente endoenergética y, por ende, la ocurrencia efectiva de las reacciones dependerá fuertemente de los procesos de relajación vibracional en las colisiones de las especies involucradas. La relajación vibracional del OH(v', j'v', j') en colisión con el O₂(v'' = 0) ha sido estudiada en las ref. [28-35] y la del O₂(v'', j'') en choque con OH(v' = 0) aparece en la ref. [36]. El único trabajo que conocemos con resultados de relajación vibracional con ambas moléculas excitadas es el de la ref. [24], limitado a números cuánticos vibracionales elevados. Los análisis de las ref. [37-39] que vinculan estos procesos de relajación a las reacciones químicas del mecanismo en las ec. (10)-(15) son, en general, muy simplificados (más adelante retomaremos esta discusión) y en la ref. [24] solo se hizo la comparación de las velocidades de los diferentes procesos involucrados promediadas con la población naciente del O₂(v'') en la reacción (11) para $\lambda = 226 \text{ nm}$ (aunque ya se apuntaba a la supremacía de la reactividad sobre la relajación). Considerando estos elementos el objetivo del presente trabajo será realizar un análisis del mecanismo (10)-(15) junto con los procesos de colisiones vibracionales inelásticas:



donde M puede ser N₂ u O₂.

El artículo se organiza de la siguiente manera. La sección dos describe el modelo cinético, mientras que en la sección tres se discute la influencia de los diferentes procesos en la formación del ozono en la atmósfera media. En la sección cuatro aparecen las principales conclusiones del trabajo.

2 El modelo cinético

Considerando las ec. (10)–(18) la variación temporal en la concentración del O₂(v'') vendría dada por:

$$\frac{d[O_2(v'')]}{dt} = \sum_{v''=0}^{v''_d} \Phi_{v''}^{OH(v')} + \sum_{\bar{v}''=0}^{\bar{v}''_d} \Phi_{\bar{v}''}^{M(\bar{v}'')} + \quad (19)$$

$$s_{v''} - \sum_{v''=0}^{v''_d} k_{v'',v'}^{total} [O_2(v'')] [OH(v')]$$

donde $k_{v'',v'}^{total} = \sum_i k_{v'',v'}^i$ es el coeficiente específico termalizado de velocidad para el conjunto de las reacciones (12-15), donde el subíndice i representa cada una de

las reacciones mencionadas. $s_{v''}$ expresa cualquier fuente de oxígeno en el nivel vibracional v'' ,

$$\sum_{v'=0}^{v_d'} \Phi_{v'}^{OH(v')} \quad \text{y} \quad \sum_{\tilde{v}'=0}^{\tilde{v}_d'} \Phi_{\tilde{v}'}^{M(\tilde{v}')}$$

son los flujos de moléculas hacia el nivel v'' producidos por las colisiones con radicales OH o la especie química M respectivamente, estos flujos se calculan como

$$\begin{aligned} \Phi_{v''}^{OH(v')} = & \left\{ \sum_{\tilde{v}''=v''}^{v_d'} k_{\tilde{v}''v''}^{OH\downarrow}(v') [O_2(\tilde{v}'')] - \right. \\ & \sum_{\tilde{v}''=v''}^{v_d'} k_{\tilde{v}''v''}^{OH\uparrow}(v') [O_2(v'')] + \sum_{\tilde{v}''=0}^{v''} k_{\tilde{v}''v''}^{OH\uparrow}(v') [O_2(\tilde{v}'')] \\ & \left. - \sum_{\tilde{v}''=0}^{v''} k_{\tilde{v}''v''}^{OH\downarrow}(v') [O_2(v'')] - \right\} [OH(v')] \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{v''}^{M(\tilde{v}'')} = & \left\{ - \sum_{\tilde{v}''=v''}^{v_d'} k_{\tilde{v}''v''}^{M\downarrow}(\tilde{v}'') [O_2(\tilde{v}'')] \right. \\ & - \sum_{\tilde{v}''=v''}^{v_d'} k_{\tilde{v}''v''}^{M\uparrow}(\tilde{v}'') [O_2(v'')] + \sum_{\tilde{v}''=0}^{v''} k_{\tilde{v}''v''}^{M\uparrow}(\tilde{v}'') [O_2(\tilde{v}'')] \\ & \left. - \sum_{\tilde{v}''=0}^{v''} k_{\tilde{v}''v''}^{M\downarrow}(\tilde{v}'') [O_2(v'')] - \right\} [M(v')] \end{aligned} \quad (21)$$

donde se ha hecho uso de los coeficientes específicos termalizados de velocidad para los procesos de activación y desactivación de estado a estado definidos como:

$$k_{\tilde{v}''v''}^{x\uparrow}(v') = {}^x P_{\tilde{v}''v''}^{\uparrow}(v') + \sum_{\tilde{v}'} {}^x Q_{\tilde{v}''v''}^{v\tilde{v}'\uparrow} \quad (22)$$

$$k_{\tilde{v}''v''}^{x\downarrow}(v') = {}^x P_{\tilde{v}''v''}^{\downarrow}(v') + \sum_{\tilde{v}'} {}^x Q_{\tilde{v}''v''}^{v\tilde{v}'\downarrow} \quad (23)$$

en las expresiones (20)-(23) las saetas significan activación (\uparrow) y desactivación (\downarrow) respectivamente. ${}^x P$ y ${}^x Q$ denotan, como es usual, los coeficientes correspondientes para los procesos V-T y V-V' en colisiones con la especie x mientras que v_d' , v_d'' y \tilde{v}_d' son sus correspondientes máximos niveles vibracionales. Nótese, que los coeficientes con igual estado inicial y final, tienen valor nulo. Véase, además, que los dos primeros términos en (20) y (21), reflejan el flujo neto desde el nivel v'' hacia un nivel superior, mientras, que los dos últimos términos, representan el flujo neto hacia los niveles inferiores.

Como se mostró en las ref. [24-25], el radical OH puede reaccionar en cualquier estado vibracional si la correspondiente molécula de O_2 , con la que colisiona, tiene la suficiente energía interna. Sin embargo, en el caso de la molécula de $O_2(v'')$, todos los canales reactivos permanecen cerrados si $v'' < v_r''$ para todo el rango

de energías traslacionales, e internas de la molécula de OH, consideradas en el presente trabajo. De acuerdo con esto v_r'' divide el espectro vibracional del O_2 en dos partes: reactiva y no reactiva, de manera que resulta posible definir la variación temporal de la concentración de oxígeno impar ($O + O_3$) como:

$$\frac{d[O_x]}{dt} = \sum_{v'=0}^{v_d'} \sum_{v''=v_r''}^{v_d'} k_{v',v''}^{O_x} [O_2(v'')] [OH(v')] - k^{10} [O_3] [H] \quad (24)$$

donde $k_{v',v''}^{O_x} = k_{v',v''}^{12} + k_{v',v''}^{13} + 2k_{v',v''}^{14} + k_{v',v''}^{15}$ es el coeficiente específico termalizado de velocidad de la reacción. El coeficiente 2 delante de $k_{v',v''}^{14}$, tiene en consideración la aparición de dos átomos de oxígeno en dicha reacción.

La variación temporal de la concentración de OH se obtiene de la ecuación

$$\frac{d[OH]}{dt} = k^{10} [O_3] [H] - \sum_{v'=0}^{v_d'} \sum_{v''=v_r''}^{v_d'} k_{v',v''}^{OH} [O_2(v'')] [OH(v')] \quad (25)$$

donde $k_{v',v''}^{OH} = k_{v',v''}^{12} + k_{v',v''}^{13} + k_{v',v''}^{15}$, mientras que la correspondiente ecuación para la suma de las concentraciones de $O_2(v'')$ en la zona reactiva puede expresarse como:

$$\frac{d\left\{ \sum_{v''=v_r''}^{v_d'} [O_2(v'')] \right\}}{dt} = S_{O_2} + \Phi^{\uparrow, v_f'' > v_r''} - \Phi^{\downarrow, v_f'' < v_r''} - F_r + \Phi^{V-T\uparrow, v_f'' > v_r''} - \Phi^{V-T\downarrow, v_f'' < v_r''} \quad (26)$$

donde $S_{O_2} = \sum_{v''=v_r''}^{v_d'} s_{v''}$ es la suma de todas las fuentes de $O_2(v'')$,

$$F_r = \sum_{v'=0}^{v_d'} \sum_{v''=v_r''}^{v_d'} k_{v',v''}^{total} [O_2(v'')] [OH(v')] \quad (27)$$

representa el flujo de las moléculas que entran en la reacción química,

$$\Phi^{\uparrow, v_f'' > v_r''} = \sum_{v'=0}^{v_d'} \sum_{\tilde{v}''=0}^{v_r''} k_{\tilde{v}''v''}^{OH\uparrow, v_f'' > v_r''} [O_2(\tilde{v}'')] [OH(v')] \quad (28)$$

$$\Phi^{\downarrow, v_f'' < v_r''} = \sum_{v'=0}^{v_d'} \sum_{v''=v_r''}^{v_d'} k_{v',v''}^{OH\downarrow, v_f'' < v_r''} [O_2(v'')] [OH(v')] \quad (29)$$

son los correspondientes flujos de activación (28) o desactivación (29), entrantes o salientes de la zona vibracional reactiva del O_2 producido por las colisiones con OH, donde

$$k_{\tilde{v}''v''}^{OH\uparrow, v_f'' > v_r''} = \sum_{v'=v_r''}^{v_d'} k_{\tilde{v}''v''}^{OH\uparrow}(v') \quad (30)$$

$$k_{v''v'}^{OH\downarrow, v''_f < v''_r} = \sum_{\tilde{v}''=0}^{v''_r} k_{v''\tilde{v}''}^{OH\downarrow}(v'') \quad (31)$$

son los correspondientes coeficientes específicos termalizados de velocidad para los procesos de activación (por encima de v''_r) y desactivación (por debajo de v''_r) de las moléculas de O_2 en las colisiones con los radicales OH.

El análisis de los cálculos teóricos y de los resultados experimentales^{15,40,41} para las velocidades de relajación V-T y V-V del O_2 vibracionalmente excitado en colisión con el O_2 y el N_2 en el estado vibracional básico muestra que la desactivación V-V, que produce el O_2 ($v'' = 0$), es más eficiente que la del nitrógeno para $v'' \leq 15$, mientras que la desactivación V-T es del mismo orden para los desactivadores. Teniendo esto en cuenta se considera, en este trabajo, como posible relajador M del O_2 (v'') para los procesos V-T a ambas especies moleculares (N_2 , O_2), mientras que para los procesos V-V se tiene solo en consideración al oxígeno molecular. Así podemos aproximar los flujos de desactivación producidos por las colisiones con M según:

$$\Phi_{v''v'}^{V-T\downarrow, v''_f < v''_r} = \left\{ 5P_{v''v''-1} + Q_{v''v''-1}^{0,1} \right\} [O_2(v''=0)] [O_2(v'')] \quad (32)$$

donde hemos tenido en cuenta que, para números cuánticos vibracionales bajos ($v'' = 7$), los procesos de relajación V-V y V-T son esencialmente mono-cuánticos^{15,40,41}, y que, para bajas temperaturas traslacionales, la excitación V-T es despreciable. [Haciendo un paréntesis en el análisis, se ha observado experimentalmente⁴² que las transiciones multicuántos (8 ó 9 cuantos vibracionales) en la relajación del oxígeno solo ocurre en el intervalo $23 \leq v'' \leq 27$. Para niveles vibracionales en el intervalo $28 \leq v'' \leq 30$, ha sido reportado un incremento de los intercambios de dos cuantos para procesos V-V en el estudio teórico⁴³. En las refs. [41,44] se reporta una desactivación resonante de 2 cuantos en las colisiones de $O_2(v'')$ con N_2 para $v'' \sim 18$. Simulaciones computacionales de la auto-relajación del $O_2(v'')$, reportadas en las refs. [37,38], muestran que las transiciones de un cuanto son entre 20 y 30 veces más eficientes que aquellas en las que participan dos cuantos, y a su vez estas últimas más probables que las de tres cuantos, así mismo se indica que los procesos de excitación son menos probables que los de desexcitación].

Los procesos mencionados crean o eliminan capacidad de reacción de las moléculas excitadas sólo en la vecindad de v''_r . El factor 5 en la ecuación (32) refleja que la concentración de nitrógeno molecular es aproximadamente cuatro veces mayor que la de O_2 . A partir de las ec. (25) y (26), usando la suposición de estados estacionarios, se obtienen las siguientes expresiones para la producción cuasiestacionaria de $O_2(v'')$ y $OH(v')$:

$$k_{ss}^{OH} [O_2]_{ss} [OH]_{ss} = k^{10} [O_3] [H] \quad (33)$$

$$k_{ss}^{total} [O_2]_{ss} [OH]_{ss} = S_{O_2} + \Phi_{ss}^{\uparrow, v''_f > v''_r} - \Phi_{ss}^{\downarrow, v''_f < v''_r} - \Phi_{ss}^{V-T\downarrow, v''_f < v''_r} \quad (34)$$

donde el subíndice (ss) se refiere a la condición de estado estacionario. En (34) aparecen los flujos cuasiestacionarios:

$$\Phi_{ss}^{\uparrow, v''_f > v''_r} = k_{ss}^{OH\uparrow, v''_f > v''_r} [O_2]_{ss} [OH]_{ss} \quad (35)$$

$$\Phi_{ss}^{\downarrow, v''_f < v''_r} = k_{ss}^{OH\downarrow, v''_f < v''_r} [O_2]_{ss} [OH]_{ss} \quad (36)$$

$$\Phi_{ss}^{V-T\downarrow, v''_f < v''_r} = - \left\{ 5P_{v''v''-1} + Q_{v''v''-1}^{0,1} \right\} [O_2(v''=0)] \omega_{v''}^{ss} [O_2]_{ss} \quad (37)$$

los coeficientes termalizados de velocidad promediados vibracionalmente que aparecen en (33)-(36) están promediadas utilizando las distribuciones de probabilidad $\omega_{v''}^{ss}$ y $\omega_{v'}^{ss}$ de las poblaciones de las especies excitadas en el estado estacionario según

$$k_{ss}^{proceso} = \sum_{v''=0}^{v''=d} \omega_{v''}^{ss} \sum_{v''=v''_r}^{v''_d} \omega_{v''}^{ss} k_{v''v''}^{proceso} \quad (38)$$

Los coeficientes específicos termalizados de velocidad para los diferentes procesos reactivos y no reactivos representados por $k_{v''v''}^{proceso}$, que se utilizan para los cálculos del presente trabajo, pueden ser encontrados en la ref. [45].

Independientemente que han sido reportadas muchas reacciones químicas como fuentes de O_2 vibracionalmente excitado en la estratosfera^{21, 46-49}, en este trabajo solo se considera como tal el proceso de fotodisociación del ozono, de manera que

$$S_{O_c} = \sum_{v''=v''_r}^{v''_d} S_{v''} = [O_3] J_{O_2(v'' \geq v''_r)} \quad \text{donde} \quad J_{O_2(v'' \geq v''_r)} = \sum_{v''=v''_r}^{v''_d} J_{O_2(v'')} = \quad (39)$$

$$\sum_{\lambda_o}^{\lambda_f} R_{v'' \geq v''_r}(\lambda) \Phi_{11}(\lambda) \sigma_{O_3}(\lambda) I_{\lambda}(Z, \chi)$$

$$\text{con } R_{v'' \geq v''_r}(\lambda) = \sum_{v''=v''_r}^{v''_d} R_{v''}(\lambda) \quad \text{como la probabilidad de}$$

aparición de moléculas de O_2 excitadas con números cuánticos $v'' \geq v''_r$ en el canal $O(^3P_j)$ de la fotodisociación (11), que posee la fracción $\Phi_{11}(\lambda)$ (quantum yield).

Es conocido que la longitud de onda umbral para la producción del O_2 en el estado electrónico básico a partir de la fotólisis del O_3 es de $\lambda=1180 \text{ nm}^{50}$, pero el quantum yield para el canal (11) es distinto de cero en el intervalo $193 \leq \lambda/\text{nm} \leq 305$ ⁵⁰⁻⁵³ y los datos experimentales de la ref. [52] señalan la aparición de moléculas de O_2 con números vibracionales $v'' \geq 6$ para $\lambda \leq 266 \text{ nm}$, por lo que éste será el límite superior en la sumatoria de la

ecuación (39). Tomando los datos experimentales de la ref. [52], y siguiendo la metodología propuesta en la ref. [17], se realizó el ajuste de la dependencia de $R_{v'' \geq v''_r}(\lambda)$ que se muestra en la Fig. 1. El cálculo del flujo de fotones $I_\lambda(Z, \chi)$ se realizó utilizando la clásica ley de Beer-Lambert. El flujo espectral de fotones en la frontera superior de la atmósfera se tomó de la ref. [54]. Los valores para $\sigma_{O_3}(\lambda)$ y $\Phi_{11}(\lambda)$ fueron tomados de las ref. [50,51].

En el panel (a) de la Fig. 2 se muestra la comparación del cálculo de la frecuencia de absorción de fotones para el canal (11)

$$J_{O_3 \rightarrow O(^3P_j)} = \sum_{\lambda_0}^{\lambda_f} \Phi_{11}(\lambda) \sigma_{O_3}(\lambda) I_\lambda(Z, \chi)$$

con los datos de las ref. [5,17] incluyendo un factor de ajuste de 1.42. Como se ve, hay una buena coincidencia con las observaciones reportadas.

3 Influencia de la desactivación vibracional sobre la reacción química

Para realizar los cálculos, que son reportados en el presente epígrafe, se han tomado las dependencias con la altura de las concentraciones de las diferentes especies involucradas a partir de las ref. [17, 54-57]. Las funciones de ajuste se indican en los gráficos. La dependencia con la temperatura de la constante de velocidad de la reacción (10) se obtuvo de la ref. [58].

En el panel (a) de la Fig. 3 se muestra la dependencia con la altura de la relación entre la frecuencia de producción de O_2 vibracionalmente excitado, a partir de la fotólisis del ozono, y de la frecuencia de aparición del radical $OH(v')$, a partir de la reacción (10). Del gráfico queda claro que, de acuerdo con el modelo, a alturas entre $50 \leq Z/\text{km} \leq 60$ (en dependencia del perfil de las concentraciones) se produce un cambio de la especie más producida. A alturas por debajo de la citada franja, la producción de O_2 excitado vibracionalmente es mayor que la del radical $OH(v')$, mientras que ocurre lo contrario para alturas superiores. Este fenómeno aparece también, como era de esperar, en el panel (b) de la Fig. 3, donde se refleja el producto de las concentraciones de O_2 y OH obtenidas a partir de (33)- (34) para la aproximación de estado estacionario. Puede verse que, para alturas inferiores, la producción cuasiestacionaria del radical OH en estado vibracionalmente excitado es menor que la producción cuasiestacionaria de $O_2(v'')$ debido a la reducida concentración de la especie H . Observe que la transición se produce a alturas más elevadas cuando se utilizan para la $[H]$ dependencias con la altura más lentas que permiten la formación del radical OH con una menor velocidad. Así, $OH(v')$ es la sustancia limitante de la velocidad de reacción en el mecanismo propuesto a bajas alturas.

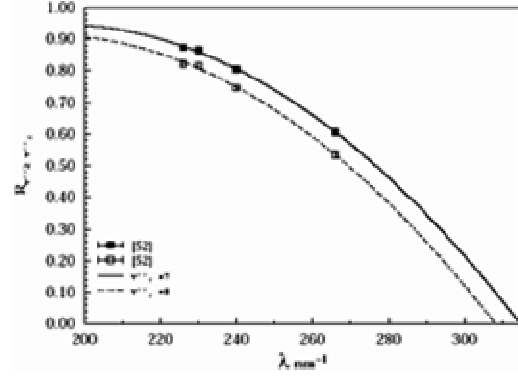


Figura 1. Ajuste a los valores de la probabilidad de formación de moléculas de $O_2(v'')$ con $v'' \geq v''_r$.

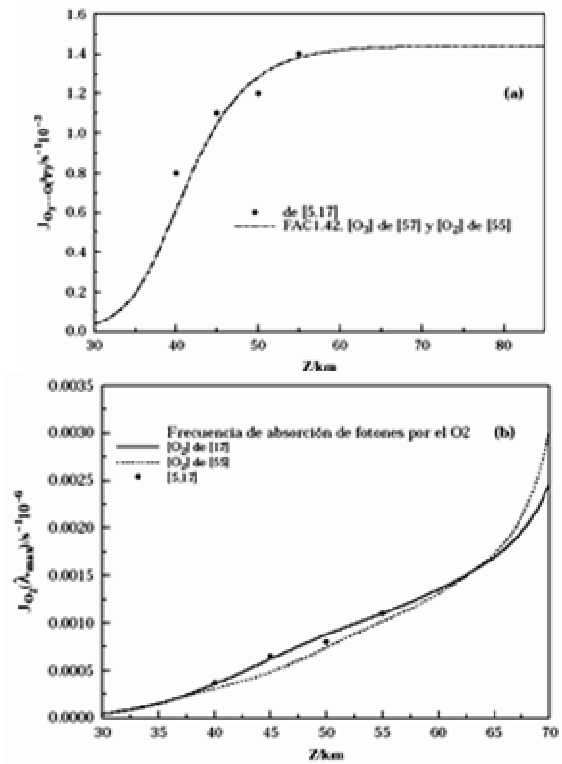


Figura 2. En la figura se muestra la comparación de las curvas obtenidas según los cálculos realizados (ver texto) con las observaciones reportadas en las ref. [5,17] para la frecuencia de absorción de fotones por el ozono, panel (a), y por el oxígeno, panel (b). Para los cálculos se usaron las siguientes dependencias de las concentraciones con la altura: Panel (a) $\log_{10} [O_3] = 14.9397 - 0.0895048 Z$, ref. [57]; $\log_{10} [O_2] = 19.66606 - 0.0735758 Z$ [55]; panel (b) $\log_{10} [O_2] = 18.474 - 0.0564 Z$, ref. [17].

Como resultado, la velocidad adicional de formación de oxígeno impar a esas alturas puede ser expresada como:

$$\left\{ \frac{d[O_x]}{dt} \right\}_{ss}^{adc} = \frac{k_{ss}^{O_x} k^{10} [O_3] [H]}{k_{ss}^{OH}} \quad (40)$$

por el contrario, para alturas superiores, el $O_2(v'')$ sería la sustancia limitante y la velocidad adicional de la $[O_x]$ estaría definida a partir de (24) y (34) como

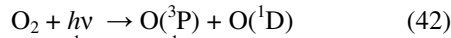
$$\left\{ \frac{d[O_x]}{dt} \right\}_{ss}^{adc} = \frac{k_{ss}^{O_x} (S_{O_2} - \Phi_{ss}^{V-T \downarrow, v_f' < v_r''})}{k_{ss}^{total} + k_{ss}^{OH \downarrow, v_f' < v_r''} - k_{ss}^{OH \uparrow, v_f' > v_r''}} \quad (41)$$

En la ref. [39] se obtienen expresiones para el producto de las concentraciones del OH y el O_2 , y para la producción adicional de oxígeno impar, mediante un mecanismo similar a (10)-(15) pero, por un lado, se incluye un factor 3 [ec. (34)-(36)] que valora incorrectamente la ocurrencia simultánea de las reacciones (12)-(14), por otro lado, prácticamente no se consideran a los procesos de relajación vibracional y, por último, no tiene en cuenta la existencia de las zonas con sustancias limitantes diferentes y sigue a la concentración del radical OH, a partir de la reacción (10), como el elemento determinante de la producción adicional del oxígeno impar para todas las alturas de manera que, de facto, solo emplea la expresión (40) sobrevalorando la contribución del mecanismo propuesto a la formación de ozono a grandes alturas.

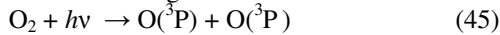
Como ya se ha visto, en el mecanismo convencional, la velocidad de producción del oxígeno atómico es $2J_o(Z, \chi)[O_2]$ donde

$$J_o(Z, \chi) = \int_{\lambda < \lambda_1} \sigma_{O_2}(\lambda) \Phi_{\lambda < \lambda_1} I_{\lambda}(Z, \chi) d\lambda.$$

En el continuo de Schuman-Runge ($130 \leq \lambda \text{nm} \leq 175$) y en la región α de Lyman ($105-130 \text{ nm}$) la energía del fotón es suficiente para garantizar la apertura de los canales de fotodisociación:



con longitudes de onda umbrales en 175,137 y 132 nm respectivamente⁵⁰. Como las secciones eficaces de absorción en estas regiones son elevadas⁵⁰⁻⁵⁴ ($\sim 10^{-18} - 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$), la presencia de estos rangos de longitudes de onda en la mesosfera y la estratosfera se espera que sea débil⁵⁷. Contrariamente, la radiación en la banda discreta de Schuman-Runge ($179 \leq \lambda \text{nm} \leq 204$) y en el continuo de Hezberg para longitudes de onda entre ~ 200 y 300 nm penetra en la mesosfera y la estratosfera y conduce a la fotodisociación del O_2 según el canal:



con longitud de onda umbral en $\lambda = 242 \text{ nm}$. Considerando los datos anteriores, el límite de integración para la obtención de $J_o(Z, \chi)$ fue establecido en el rango 175-243 nm. En el panel (b) de la Fig. 2 se compara la frecuencia de fotones absorbidos por el oxígeno molecular, calculada en el presente trabajo, con los datos de las ref. [5,17]. Teniendo en cuenta las ec. (40) y (41) la fracción de la producción adicional de oxígeno impar respecto al mecanismo de Chapman toma la forma

$$F^{Ch} = \frac{k_{ss}^{O_x} k^{10} [O_3][H]}{2k_{ss}^{OH} J_o[O_2]} \quad (46)$$

para las alturas donde el radical OH (v') es la sustancia limitante en la velocidad de la reacción y:

$$F^{Ch} = \frac{k_{ss}^{O_x} [O_3] J_{O_2}(v'' \geq v_r'' + 1)}{2J_o[O_2] (k_{ss}^{total} + k_{ss}^{OH \downarrow, v_f' < v_r''} - k_{ss}^{OH \uparrow, v_f' > v_r''})} \quad (47)$$

para alturas superiores donde el $O_2(v'')$ resulta ser el determinante.

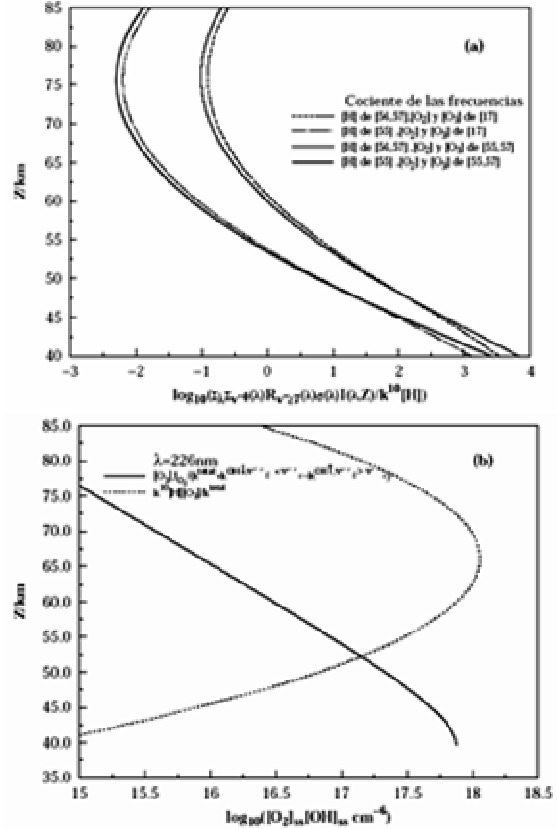


Figura 3. (a) Comparación de la frecuencia de formación de O_2 y OH vibracionalmente excitados. Observe que las curvas suben al disminuir [H]. No hay cambios significativos, para un perfil dado de [H], al cambiar la descripción de los perfiles de la $[O_2]$ y $[O_3]$. Los ajustes utilizados aquí (además de los ya señalados en la Fig. 2) son: $\log_{10} [H] = -14.2481 + 0.593871 Z - 0.00382141 Z^2$, ref. [56,57]; $\log_{10} [H] = -17.1726 + 0.70839 Z - 0.0045992 Z^2$, ref. [55]; $\log_{10}[O_3] = 15.3362 - 0.09052 Z$, ref. [17]. (b) Gráfico característico de la comparación del producto de las concentraciones de O_2 y OH vibracionalmente excitados en la aproximación de estado estacionario según las ec. (33)-(34). Se promedia con las poblaciones de la fotólisis del ozono para $\lambda = 226$.

Nótese que hemos considerado que todas las moléculas excitadas producidas en la frontera vibracional reactiva se relajan mediante la colisión con especies en el estado vibracional básico:

$$[O_3]J_{O_2(v^r \Rightarrow v_r)} = \left\{ 5P_{v_r, v_r-1} + Q_{v_r, v_r-1}^{0,1} \right\} [O_2(v^r = 0)] [O_2(v_r)] \quad (48)$$

La Fig. 4 muestra los resultados obtenidos de las ec. (46)-(47). Para poder hacer una comparación se ha incluido los resultados obtenidos en le Ref. 17. Todos los cálculos fueron realizados para un ángulo cenital $\chi = 0$, lo cual implica una atenuación mínima posible por la atmósfera. Para mostrar la sensibilidad del modelo a variaciones en la descripción de los perfiles de las concentraciones se han considerados dependencias de varias fuentes. El panel (a) de la Fig. 4 refleja los resultados cuando se utiliza, para promediar vibracionalmente los diferentes coeficientes específicos termalizados de velocidad, a las probabilidades obtenidas a partir de las distribuciones de las poblaciones nacientes en la fotólisis del ozono⁵² con longitud de onda de 226 nm, mientras que el panel (b) muestra los cálculos para las probabilidades correspondientes a $\lambda = 266$ nm. En cada panel aparecen curvas para diferentes combinaciones de las dependencias funcionales de las concentraciones de las especies involucradas con la altura. Como era de esperar, producto de que en (46)-(47) aparecen cocientes de los coeficientes de velocidad termalizados promediados vibracionalmente de los procesos involucrados, la dependencia con la distribución de población es pobre, a pesar de la diferencia sustancial existente entre las distribuciones utilizadas. Este análisis parece indicar, que los resultados cualitativos aquí obtenidos, deben mantenerse cercanos a la realidad por su poca sensibilidad a la función de distribución.

En lo que respecta a la dependencia funcional de las concentraciones con la altura la figura muestra que, si se fija la descripción de la concentración del H, el máximo de la curva (donde se produce el cambio de sustancia limitante) experimenta cambios muy pequeños en relación a la altura donde se encuentra, mientras que el valor del máximo de la fracción crece (en cuatro veces para el caso calculado) al pasar a una descripción con una concentración mayor de ozono y menor de oxígeno. Si lo que se cambia es la descripción del perfil del hidrógeno con la altura, entonces cambia la ubicación del máximo, que sube al decrecer la concentración del H, al mismo tiempo que decrece el valor del mismo, por ende, tanto la posición del máximo de esta curva como su valor, dependen de la descripción funcional del perfil con la altura de las especies involucradas, no obstante debe indicarse que los cambios no son grandes lo que da una relativa estabilidad a estos resultados en relación a las dependencias funcionales utilizadas.

Por debajo de los 45-47 km la fracción de los mecanismos Chapman-Wodtke es mayor, indicando que el mecanismo de Wodtke es capaz de responder por la mayor parte de la producción adicional de oxígeno impar. Por encima de esta altura, donde la propuesta de Wodtke falla al describir el déficit de ozono, el mecanismo sugerido en este trabajo muestra valores mayores a la propuesta de Wodtke respecto al mecanismo de Chapman (hasta unas 2.5 veces). Nótese además que para alturas

por encima de los 75 km, la fracción relativa al mecanismo tradicional es muy pequeña, reflejando el hecho de que en estas regiones la fotólisis del O_2 sobrepasa a la de O_3 en más de un orden de magnitud.

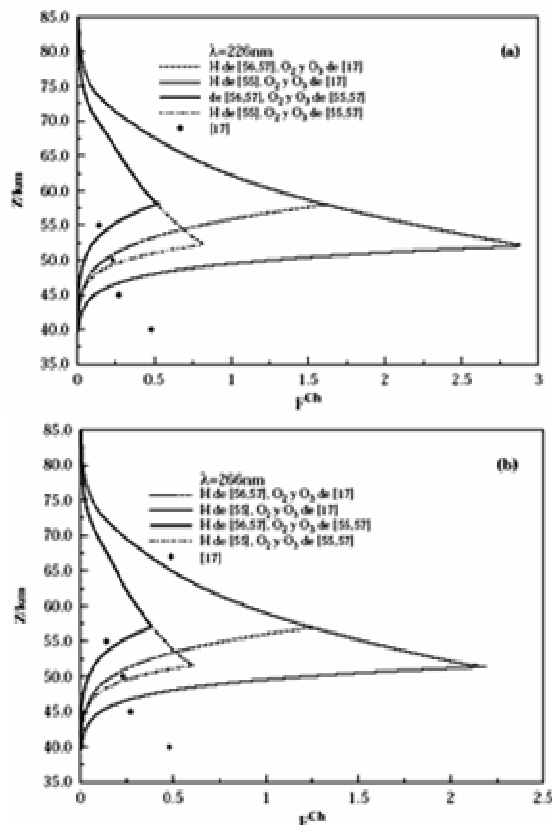


Figura 4. Comparación del mecanismo propuesto para formación de ozono con el de Chapman. En el panel (a) se promedia utilizando la distribución de probabilidades obtenida a partir de las poblaciones producidas en la fotólisis del ozono a 226 nm, en el panel (b) la que se obtiene con $\lambda = 266$ nm. Los puntos se refieren a la comparación entre Chapman y Wodtke.

El valor reportado para el déficit de ozono⁵ está entre el 8-20 % para alturas por encima de los 40 km hasta alrededor de los 65 km para las latitudes tropicales. A pesar de su simplicidad, el modelo propuesto tiene en cuenta el problema del déficit de ozono hasta los 65-70 km de altura, cambiando el pensamiento tradicional de que la fotodisociación del ozono constituía un mecanismo de ganancia nula en el presupuesto del ozono atmosférico y confirma además, que la relajación vibracional no elimina la producción efectiva de ozono a partir de las especies excitadas involucradas en las ec. (10-15). Por supuesto que una evaluación más detallada del mecanismo propuesto para la solución del importante problema conocido como “el problema del déficit de ozono” requiere un mejor conocimiento de los perfiles con la altura de las especies involucradas en estos procesos que en la actualidad no se dispone.

5 Conclusiones

En este trabajo se desarrolló un modelo cinético, para la descripción de la producción de ozono en condiciones de desequilibrio termodinámico local, utilizando la energía interna de las moléculas de O₂ producidas en la fotólisis del ozono y de los radicales OH que aparecen en la reacción (10). En el modelo se tienen en cuenta los fenómenos de relajación vibracional producidos entre las especies indicadas, así como con otros posibles relajadores. Se promediaron las velocidades termalizadas específicas de activación, desactivación y de reacción química, usando las distribuciones nacientes (para 226 y 266 nm), de manera que se pudo evaluar la producción cuasiestacionaria de oxígeno impar según el esquema propuesto. Se hizo una comparación con los modelos tradicionales de Chapman y Wodtke para la producción de oxígeno impar teniendo en cuenta diferentes perfiles de dependencia con la altura para las concentraciones de las moléculas involucradas. A pesar de sus limitaciones, el mecanismo reportado muestra una velocidad adicional, para la producción de oxígeno impar, superior a la obtenida con el mecanismo de Wodtke por encima de los 45 km indicando, con fuerza, que los procesos de relajación vibracional no eliminan la posibilidad de una producción eficiente de ozono mediante (10-15) permitiendo que la velocidad adicional de producción de oxígeno impar calculada pueda explicar el déficit de ozono para latitudes tropicales y alturas por encima de los 47 km.

Agradecimientos

Los autores agradecen a P.J.S.B. Caridade y a A.J.C. Varandas por las útiles discusiones. Parte de los cálculos que se presentan en el presente trabajo fueron realizados con el soporte financiero de la German Academic Exchange Service (DAAD) y de la Third Academy of Sciences (TWAS Research Grant No. 97-144, RG/CHE/LA).

Referencias

1. S. Chapman, *Memoirs Roy. Metereol. Soc.* III, 103, (1930).
2. M. E. Summers, R. R. Conway, D. E. Siskind, M. H. Stevens, D. Offermann, M. Riese, P. Preusse, D. F. Strobel and J. M. Russell III *Science*, 277, 1967, (1997).
3. P. Crutzen *Science*, 277, 1951, (1997).
4. M. Natarajan and L. B. M. Callis *Geophys. Res. Lett.*, 16, 473, (1989).
5. M. A. J. Eluszkiewicz and Allen M. J. *Geophys. Res.*, 98, 1069, (1993).
6. D. E. Siskind, B. J. Connor, R. S. E. E. E. Remsberg, J. J. Tsou and A. Parrish *Geophys. Res.*, 100, 11101, (1995).
7. K. W. Jucks, D. G. Johnson, K. V. Chance, W. A. Traub, R. J. Salawitch and R. A. Stachnik *Geophys. Res.*, 101, 28785, (1996).

8. A. E. Dessler, S. R. Kawa, D. B. Considine, J. W. B. Waters, L. Froidevaux and J. B. Kumer *Geophys. Res. Lett.*, 23, 339, (1996).
9. L. Froidevaux, M. Allen, L. Y. J. Yung *Geophys. Res.*, 90, 12999, (1985).
10. M. Natarajan, L. B. M. Callis, R. E. Boughner, J. M. Russell III and J. D. Lambeth *Geophys. Res.*, 91, 1153, (1986).
11. L. B. M. Callis, M. Natarajan, R. E. Boughner, J. M. Russell III and J. D. Lambeth *Geophys. Res.*, 91, 1167, (1986).
12. C. H. Jackman, R. S. Stolarski and J. A. Kaye *Geophys. Res.*, 91, 1103, (1986).
13. T. G. Slanger, L. E. Jusinski, G. Black and G. E. Gadd *Science*, 241, 945, (1988).
14. T. G. Slanger *Science*, 265, 1817, (1994).
15. J. M. Price, J. A. Mack, C. A. Rogaski and A. M. Wodtke *Chem. Phys.* 175, 83, (1993).
16. C. A. Rogaski, J. M. Price, J. A. Mack and A. M. Wodtke *Geophys. Res. Lett.*, 20, 2885, (1993).
17. R. L. Miller, A. G. Suits, P. L. Houston, R. Toumi, J. A. Mack and A. M. Wodtke *Science*, 265, 1831, (1994).
18. C. A. Rogaski, J. A. Mack and A. M. Wodtke *Faraday Discuss.*, 100, 229, (1995).
19. M. Drabbeles and A. M. Wodtke *J. Phys. Chem. A*, 103, 7142, (1999).
20. N. Balakrishnan and G. D. Billing *Chem. Phys. Lett.*, 242, 68, (1995).
21. A. J. C. Varandas and W. Wang *Chem. Phys.*, 215, 167, (1997).
22. R. Hernández-Lamonedá, M. I. Hernández, E. Carmona-Novillo, J. Campos-Martínez, J. Echave and D. C. Clary *Chem. Phys. Lett.*, 276, 152, (1997).
23. D. Lauvergnat and D. C. Clary *J. Chem. Phys.*, 108, 3566, (1998).
24. J. D. Garrido, P. J. S. B. Caridade and A. J. C. Varandas *J. Phys. Chem. A*, 106, 5314, (2002).
25. J. D. Garrido, P. J. S. B. Caridade and A. J. C. Varandas *J. Phys. Chem. A*, 103, 4815, (1999).
26. P. J. S. B. Caridade, L. Zhang, J. D. Garrido and A. J. C. Varandas *J. Phys. Chem. A*, 105, 4395, (2001).
27. P. J. S. B. Caridade, Betancourt M., J. D. Garrido and A. J. C. Varandas *J. Phys. Chem. A*, 105, 7435, (2001).
28. B. J. Finlayson-Pitts and T. E. Kleindients *J. Chem. Phys.* 74, 5643, (1981).
29. J. A. Dodd, S. P. Lipson and W. A. M. Blumberg *J. Chem. Phys.* 95, 5752, (1991).
30. D. V. Shalashilin, A. V. Michtchenko, S. Umanskii and Y. M. Gershenzon *J. Phys. Chem.* 99, 11627, (1995).
31. J. A. Dodd, S. P. Lipson and W. A. M. Blumberg *J. Chem. Phys.* 92, 3387, (1990).
32. J. A. Dodd, S. P. Lipson, D. J. Flanagan, W. A. M. Blumberg, J. C. Pearson and B. D. Green *J. Chem. Phys.* 94, 4301, (1991).
33. K. J. Rensberger, J. B. Jeffries and D. R. Crosley *J. Chem. Phys.* 90, 2174, (1989).

34. A. D. Sappey and R. A. Copeland *J. Chem. Phys.* 93, 5741, (1990).
35. B. R. Chalamala and R. A. Copeland *J. Chem. Phys.* 99, 5807, (1993).
36. P. J. S. B. Caridade, J. Sabin, J. D. Garrido and A. J. C. Varandas *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 4959, (2002).
37. A. J. C. Varandas *J. Phys. Chem. A*, 107, 3769, (2003).
38. A. J. C. Varandas *J. Phys. Chem. A*, 108, 758, (2004).
39. A. J. C. Varandas *ChemPhysChem*, 3, 433, (2002).
40. G. D. Billing and R. E. Kolesnick *Chem. Phys. Lett.*, 200, 382, (1992).
41. G. D. Billing *Chem. Phys.*, 179, 463, (1994).
42. R. T. Jongma and A. M. Wodtke *J. Chem. Phys.*, 111, 10957, (1999).
43. N. Balakrishnan, Dalgarno A. and G. D. Billing *Chem. Phys. Lett.*, 288, 657, (1998).
44. H. Parker and T. G. Slanger *J. Chem. Phys.*, 100, 287, (1994).
45. P. J. S. B. Caridade, A. J. C. Varandas and J. D. Garrido *Revista Cubana de Física* (enviado).
46. W. Wang, R. González-Jonte and A. J. C. Varandas *J. Phys. Chem.*, 102, 6935, (1998).
47. L. Zhang and A. J. C. Varandas *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 1439, (2001).
48. A. J. C. Varandas and Zhang L. *Chem. Phys. Lett.*, 340, 62, (2001).
49. A. J. C. Varandas *Chem. Phys. Lett.*, 396, 182, (2004).
50. R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson Jr., J. A. Kerr, M. J. Rossi and J. Troe *Phys. Chem. Ref. Data*, 26(3), 521, (1997).
51. K. Takahashi, S. Hayashi., Y. N. Matsumi and S. H. Taniguchi *J. Geophys. Res.*, 107, 4440, (2002).
52. J. Geiser, S. M. Dylewski, J. A. Mueller, R. J. Wilson, R. Toumi and P. L. Houston *J. Chem. Phys.*, 112, 1279, (2000).
53. D. Stranges, X. M. Yang, J. D. Chesko and A. G. Suits *J. Chem. Phys.*, 102, 6067, (1995).
54. B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts Jr. *Atmospheric Chemistry*, Wiley, New York, (1986).
55. J. I. Steinfeld, J. S. Francisco and W. L. Hase *Chemical Kinetics and Dynamics*, edited by Prentice Hall: Englewood Cliffs, New Jersey, (1989).
56. W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb and M. J. Molina *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling: Evaluation number 12 Technical report*, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, (1997).
57. R. P. Wayne *Chemistry of Atmosphere*, Oxford University Press: Oxford, 3era. Ed., (2002).
58. J. I. Steinfeld, S. M. Adler-Golden and J. W. Gallagher *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16(4), 911, (1987).