

MODELO ESTADÍSTICO CUÁNTICO PARA EL ESTUDIO DE LAS REACCIONES ÁTOMO-DIÁTOMO

STATISTICAL QUANTUM MODEL FOR ATOM-DIATOM REACTION STUDIES

R. GARCÍA-VÁZQUEZ^{a†}, LIZANDRA BARRIOS^a, M. MÁRQUEZ-MIJARES^a Y T. GONZÁLEZ-LEZANA^b

a) Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas(InSTEC), Universidad de La Habana; rmgarcia@instec.cu[†].

b) Instituto de Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

[†] autor para la correspondencia

Recibido 20/3/2017; Aceptado 12/6/2017

PACS: Atom-Diatom Collision Studies, 01.34.; Statistical Quantum Mechanical, 05.03.; O+H₂ Reaction Studies, 01.34.

Las reacciones químicas átomo-diátomo pueden clasificarse en dos grupos (en dependencia del mecanismo por el cual se desarrollan): directas o de abstracción, en las que se rompe rápidamente el enlace que mantenía unido el diátomo, e indirectas o de inserción, que se caracterizan por la formación de un complejo intermedio, tras la colisión, de un tiempo de vida relativamente largo. Ambos procesos son completamente diferentes desde un punto de vista dinámico, por lo tanto es necesario conocer los mecanismos precisos que intervienen en ellas para conseguir una descripción adecuada.

Es posible estudiar la dinámica de ambos tipos de reacciones mediante una gran variedad de métodos teóricos, ya sean clásicos, semiclásico o cuánticos. Sin embargo, las reacciones indirectas son considerablemente más difíciles de tratar desde un punto de vista cuántico, pues se caracterizan por tener pozos de potenciales profundos, los cuales soportan numerosos estados ligados y resonantes que deben converger. Con el fin de estudiar este tipo de reacciones se han desarrollado diferentes métodos aproximados, dentro de los que se destacan los tratamientos estadísticos.

Los primeros trabajos empleando métodos estadísticos fueron introducidos por Light [1, 2] y Miller [3] alrededor de la década de los 60. Desde entonces estas técnicas se han convertido en herramientas de gran utilidad para el estudio de las colisiones reactivas átomo-diátomo de inserción. La principal consideración del tratamiento estadístico consiste en la posibilidad de separar el proceso en dos fases: primero, la formación del complejo después de la colisión y segundo, la fragmentación del compuesto triatómico dando como resultado los productos de la reacción. Por lo que el problema se resume en determinar las probabilidades de captura en cada una de las regiones para diferentes estados vibro-rotacionales del diátomo, para los reactivos y los productos.

Se han desarrollado numerosos modelos para estimar dichas probabilidades, tales como PST(del inglés, *Phase Space Theory*) [4], SQM(del inglés, *Statistical Quantum Mechanical*), u otros más simples que consisten en asignarles a las probabilidades valores de uno o cero en dependencia de

ciertas consideraciones energéticas. El modelo SQM fue desarrollado por Manolopoulos *et al.* [5] y ha sido utilizado en numerosas ocasiones para el estudio de reacciones indirectas [5, 6].

Una de las principales diferencias del método SQM con respecto a otros modelos estadísticos consiste en la evaluación de las probabilidades de captura de la manera más rigurosa posible [6]. Son calculadas, en este caso, las ecuaciones acopladas correspondientes [5] y no se hacen simplificaciones de las fuerzas de largo alcance. A pesar de que el costo computacional disminuye considerablemente al emplear el SQM, en comparación con los métodos mecano-cuánticos exactos, hay sistemas tales como O+HCl o Si+OH, con un gran número de estados ligados que provocan un aumento en la complejidad del cálculo. Esto hizo necesario introducir nuevas aproximaciones al modelo permitiendo estudiar este tipo de sistemas [7], en lo adelante ASQM (*Approximation of Statistical Quantum Mechanical*).

Con el fin de complementar el estudio iniciado en [7] y validar las aproximaciones propuestas se analizó la dinámica de la reacción O+H₂ → OH+H, la cual es una reacción típica de inserción que ha sido ampliamente estudiada al no presentar gran complejidad de cálculo [5, 6, 8]. Esta reacción tiene una elevada importancia en la física de la atmósfera pues el oxígeno atómico metaestable en su primer estado excitado O(¹D) es una de las principales especies transitorias en la atmósfera terrestre. De acuerdo con el modelo estadístico reportado en [5, 9] la probabilidad total de reacción estado a estado en procesos reactivos átomo-diátomo, a una energía de colisión E y momento angular total J , se puede determinar de forma aproximada mediante las expresiones:

$$|S_{v_j \rightarrow v'j'}^J(E)|^2 \approx \frac{p_{v_j}^J p_{v'j'}^J}{\sum_{v''j''} p_{v''j''}^J} \quad (1)$$

$$p^J(E) = 1 - \sum_{v'j'} |S_{v_j \rightarrow v'j'}^J(E)|^2 \quad (2)$$

donde $p_{v_j}^J$ es la probabilidad de formación del complejo

intermedio desde el estado (vj) de los reactivos y $p_{v'j'}^J$ es la probabilidad de que el complejo se fragmente en un nuevo átomo y un diátomo en un estado rovibracional $(v'j')$. La suma en el denominador de la ecuación (1) se efectúa sobre todos los canales abiertos energéticamente, tanto de reactivos como de productos. Para obtener dichas probabilidades de captura se resuelve la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el movimiento relativo entre el átomo A y la molécula diatómica BC, a partir de una superficie de energía potencial dada. La solución obtenida se propaga en el tiempo mediante el método *log-derivative* [10], desde el radio de captura (define la región donde existe el complejo intermedio) hasta un radio final situado en la región asintótica, excluyendo del cálculo la zona del pozo de potencial.

El potencial para un estado vibro-rotacional específico del diátomo de los productos, según la referencia [7], se define como:

$$V_{v'j'\Omega}^J(E) = \bar{V}(E) + V_{cent}^{J\Omega} + E_{v'j'} \quad (3)$$

donde el primer término corresponde al potencial total integrado en el ángulo, $V_{cent}^{J\Omega}$ es el término del potencial centrífugo para el sistema A+BC, Ω representa la componente a lo largo del eje z del momento angular total y $E_{v'j'}$ es la energía del estado $(v'j')$.

Las aproximaciones, desarrolladas para disminuir el costo computacional, son utilizadas para asignar las probabilidades al canal de los productos basados en consideraciones cinemáticas y energéticas, de la manera siguiente:

- ASQM(E): El canal $(v'j')$ está energéticamente abierto si $E > V_{v'j'\Omega}^J(R_c)$ y $p_{v'j'}^J = 1$ de lo contrario $p_{v'j'}^J = 0$.
- ASQM(Ω): Para $\Omega > 0$ se cierran artificialmente aquellos niveles cuyas probabilidades de captura eran nulas para $\Omega = 0$ (de acuerdo a la condición anterior).
- ASQM(Ω, Δ): Para los estados que satisfacen las condiciones anteriores las probabilidades de captura son tomadas como 1 si $E - V_{v'j'\Omega}^J(R_c) > \Delta E$ y 0.5 si $E - V_{v'j'\Omega}^J(R_c) < \Delta E$, en este caso se toma $\Delta E = 0.1$ eV.

donde R_c se conoce como radio de captura y determina el inicio de la región a lo largo de la cuál se propaga la función de onda.

Las probabilidades de captura del canal de los reactivos fueron determinadas por el método SQM para una energía de colisión dada. Luego se evaluaron las probabilidades del canal de los productos mediante las aproximaciones discutidas anteriormente y se obtuvieron las secciones eficaces estado-estado de la forma siguiente:

$$\sigma_{vj;v'j'} = \frac{\pi}{(2j+1)k_{vj}^2} \sum_J (2J+1) |S_{vj \rightarrow v'j'}^J(E)|^2, \quad (4)$$

donde $k_{vj}^2 = 2\mu(E - E_{v,j})/\hbar^2$. Las probabilidades totales de las reacciones en función del momento angular (funciones

de opacidad) fueron calculadas a partir de las ecuaciones (1) y (2). Los resultados, a la energía de colisión de 56 meV, se observan en la figura 1, escogiéndose esta energía porque a ella se encuentran reportados resultados experimentales y de tratamientos cuánticos exactos [6]. La misma muestra una completa correspondencia entre las distintas aproximaciones aplicadas y los resultados de la referencia [6]. Sin embargo, para estados finales específicos del OH(v'), tales como $v' = 0$ y $v' = 4$, los resultados reflejan pequeñas diferencias con el SQM. Podemos notar que para valores pequeños de v' , siendo los estados de menor energía y por tanto con un mayor número de estados abiertos, pueden ser sobrevaloradas las probabilidades de captura para el canal de salida. A medida que aumenta el número del estado vibracional, la energía de cada nivel va aumentando y por tanto cerrándose los estados con j' más grandes. En estos últimos casos son despreciados niveles rotacionales con probabilidades pequeñas, cuando en realidad podrían encontrarse abiertos, y por tanto resultar subestimados los valores de las probabilidades. Al analizar las probabilidades totales se aprecia un perfecto acuerdo con los resultados mostrados por el SQM, en este caso las pequeñas diferencias para cada v' son compensadas al completar la suma.

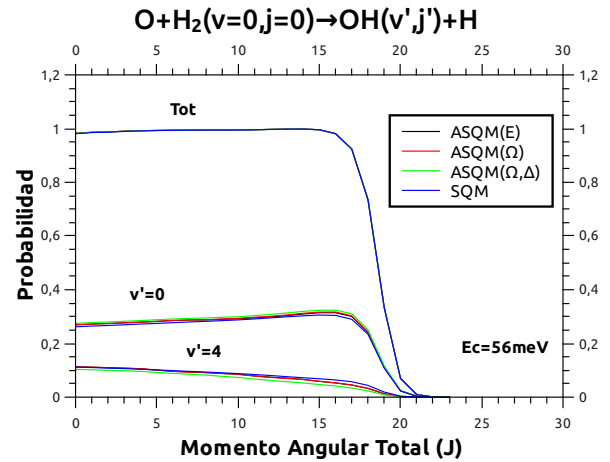


Figura 1. Probabilidades Totales de Reacción en función del Momento Angular Total para la reacción $O+H_2$ a la energía de colisión de 56 meV, obtenidas a partir del SQM(azul)(tomado de la referencia [6]) y de las aproximaciones anteriormente descritas: ASQM(E)(negro), ASQM(Ω)(rojo), ASQM(Ω, Δ)(verde).

En la figura 2 se muestra la sección eficaz vibracional, apreciándose una buena correspondencia con los resultados del SQM y con resultados mecano-cuánticos exactos presentados por González-Lezana en la referencia [6]. Además, presenta un comportamiento típico estadístico, apreciándose como disminuye monótonamente la sección eficaz a medida que va aumentando el nivel vibracional v' . Las mayores diferencias, entre las aproximaciones aplicadas y el SQM, se observan para el estado vibracional $v' = 0$ y $v' = 4$, cuya explicación fue dada durante el análisis de la figura 1.

El comportamiento de la sección eficaz rotacional para cada estado final j' puede ser apreciado en la figura 3. En la misma se observan diferencias entre las aproximaciones aplicadas y los resultados del SQM, aunque cualitativamente se

reproducen dichas distribuciones. La tercera aproximación (ASMQ(Ω, Δ)) es más cercana a los resultados reproducidos por el SQM, coincidiendo aproximadamente las posiciones de los picos de ambas curvas. Estos valores corresponden con los máximos de las ondas parciales de los diferentes estados.

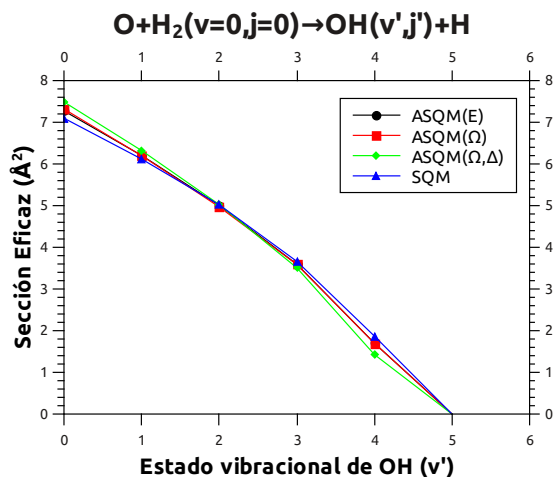


Figura 2. Distribución Vibracional a una energía de colisión de 56 meV.

La figura 4 muestra las distribuciones rotacionales del diátomo OH, observándose una diferencia notable entre el SQM y las aproximaciones. A pesar que la tendencia es la misma, los valores de sección eficaz para las aproximaciones son menores y presentan determinado corrimiento de los puntos donde se alcanza el valor máximo y el descenso de cada curva. Esto se hace evidente si consideramos que los esquemas de captura de las aproximaciones son menos rigurosas que las del modelo. Para un mismo v' se encuentra una mayor cantidad de estados rotacionales abiertos, por lo tanto la suma en el denominador de la ecuación (1) se hace mayor disminuyendo el valor de $|S|^2$, y a su vez $\sigma_{v'j';v'j'}$ (ver ec. (4)).

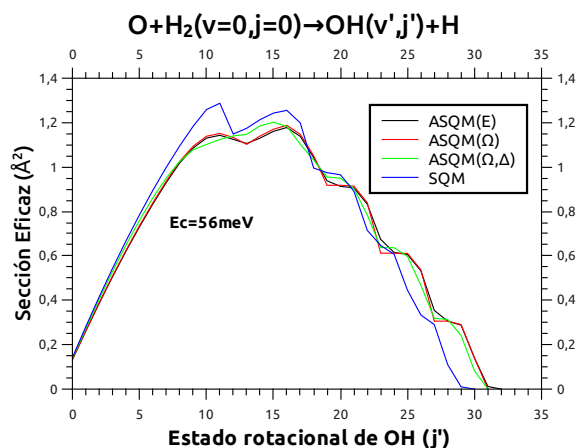


Figura 3. Distribución rotacional a una energía de colisión de 56 meV.

Se implementaron diferentes aproximaciones al modelo estadístico cuántico para el estudio de colisiones átomo-diátomo. Se complementó el estudio realizado en [7], con el fin de validarlas, para ello se investigó la reacción $O+H_2(v=0, j=0)$, mediante el cálculo de probabilidades de captura y distribuciones vibro-rotacionales.

Se compararon los resultados obtenidos a la energía de 56 meV con los reportados en la referencia [6]. De manera general se muestra una buena correlación entre las aproximaciones propuestas y el SQM. Las probabilidades de capturas son reproducidas con mínima diferencia, especialmente se muestra una concordancia completa para el cálculo de las probabilidades de captura total. Las distribuciones vibracionales presentan desviaciones más apreciables, pero un comportamiento monótono similar. Las principales variaciones se presentan al tratar de reproducir las distribuciones rotacionales para estados vibracionales específicos del diátomo.

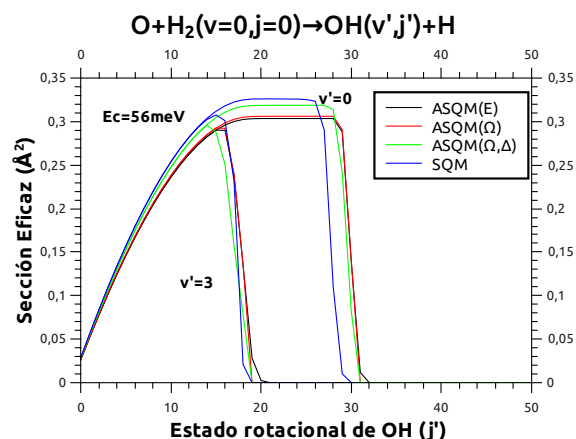


Figura 4. Distribución rotacional para los estados $v' = 0$ y $v' = 3$ a una energía de colisión de 56 meV.

A pesar de que las aproximaciones no reproducen exactamente el resultado del SQM, presentan la ventaja de disminuir considerablemente el costo computacional sin manifestar grandes diferencias con modelos más exactos. Podemos afirmar que resultan una herramienta de gran utilidad para el estudio de sistemas del tipo $A+BC$, especialmente para el caso que existan muchos estados ligados y resulte inapropiado el uso del SQM original.

REFERENCIAS

- [1] J.C. Light, J. Chem. Phys. 40, 3221 (1964)
- [2] P. Pechukas y J.C. Light, J. Chem. Phys. 42, 3281 (1965)
- [3] W.H. Miller, J. Chem. Phys. 52, 543 (1970)
- [4] P.Larrégaray, L. Bonnet y J.C. Rayez, J. Phys. Chem. A, 110, 1552-1560 (2006)
- [5] E. J. Rackham, F. Huarte-Larrañaga y D. E. Manolopoulos, Chem. Phys. Lett., 343, 356 (2001)
- [6] Tomás González-Lezana, Int. Rev. Phys. Chem., 26, 1 (2007)
- [7] L. Barrios, J. Rubayo-Soneira y T. González-Lezana, Eur. Phys. J. D 70, 57 (2016)
- [8] P. Honvault y J.M. Launay, J. Chem. Phys. 114, 3 (2001)
- [9] E.J. Rackham, T. González-Lezana y D.E. Manolopoulos, J. Chem. Phys. 119, 12895 (2003)
- [10] D. E. Manolopoulos, J. Chem. Phys. 85, 6425 (1986)