

# ESTUDIO CUASI-CLÁSICO DE LA DINÁMICA DE FOTODISOCIACIÓN DEL RADICAL METILO

## QUASI-CLASSICAL STUDY OF THE PHOTODISSOCIATION DYNAMICS OF THE METHYL RADICAL

A. RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ<sup>a†</sup>, M. MÁRQUEZ-MIJARES<sup>a</sup>, J. RUBAYO-SONEIRA<sup>a</sup>, A. ZANCHET<sup>b</sup> Y L. BAÑARES<sup>c</sup>

a) Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Ave. Salvador Allende 1110, Quinta de los Molinos, Plaza de la Revolución, CP 10400, La Habana, Cuba; albertorf@instec.cu<sup>†</sup>

b) Instituto de Física Fundamental, CSIC, C/ Serrano, 123, 28006 Madrid, España

c) Departamento de Química Física I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid (Unidad Asociada I+D+i CSIC), 28040 Madrid, España

<sup>†</sup> autor para la correspondencia

Recibido 20/5/2017; Aceptado 21/6/2017

PACS: Semiclassical theories and applications, 03.65.Sq; Excitation energies and lifetimes, oscillator strengths 31.15.ag; Surface crossings, non-adiabatic couplings, 31.50.Gh.

El radical metilo ( $\text{CH}_3$ ) ha sido utilizado históricamente como un sistema de referencia para estudios fotoquímicos de grandes hidrocarburos de capa abierta. Su utilización en la actualidad abarca áreas como la química interestelar [1] y atmosférica [2], así como la combustión de hidrocarburos [3]. A pesar de estos hechos, todavía permanecen sin responder algunas incógnitas relevantes relacionadas con su dinámica de disociación y su espectroscopia.

Uno de los resultados más relevantes de los trabajos espectroscópicos de Herzberg [4] fue la confirmación del carácter planar del radical metilo y, como consecuencia, la imposibilidad de observar muchos estados excitados utilizando espectroscopia de un solo fotón. Esto se debe a que las transiciones por absorción de un fotón desde el estado base en esta simetría están prohibidas. La obtención de nueva información acerca de estos estados excitados ha sido posible solo gracias a la espectroscopía multifotónica utilizando láseres intensos. En particular, se han obtenido buenos resultados con el método de Ionización Multifotónica Mejorada por Resonancia (REMPI por sus siglas en inglés) [5].

En los últimos años se han realizado estudios experimentales [6–8] de estados excitados del  $\text{CH}_3$  utilizando este método. Para validar estos resultados experimentales hemos estudiado la fotodisociación del radical metilo utilizando una aproximación de dinámica cuasi-clásica.

Para la simulación se ha desarrollado un código que utiliza un método basado en el salto entre superficies de energía potencial (PES), incorporando un algoritmo que minimiza el número de saltos (*surface hopping with fewest switches*, TSH-FS por sus siglas en inglés) [9, 10]. De forma general en este método se aproxima la evolución del sistema utilizando un tratamiento cuántico-clásico para separar los procesos adiabáticos y no adiabáticos. La dinámica adiabática del núcleo se propaga clásicamente sobre una única superficie de Born-Oppenheimer en cada instante de

tiempo. Los efectos no adiabáticos se introducen empleando un algoritmo estocástico que permite la transición entre estados electrónicos durante la propagación. De esta forma se obtiene una trayectoria clásica que siempre se propaga en una única superficie de energía potencial, aunque existe la posibilidad de transiciones entre las superficies.

Recientemente han sido realizados cálculos computacionales utilizando el paquete para cálculos de química cuántica MOLPRO, con el objetivo de analizar las diferentes geometrías y estados electrónicos del  $\text{CH}_3$  [7]. En ellos se utilizan optimizaciones de geometría en el estado fundamental para diferentes distancias carbono-hidrógeno (C–H) utilizando el método del campo autoconsistente en el espacio activo completo (CASSCF por sus siglas en inglés) seguido por el método de teoría de perturbación multireferencial en el espacio activo completo de segundo orden (CASPT2 por sus siglas en inglés). Con las geometrías optimizadas obtenidas se calcularon las energías del estado fundamental y los estados excitados empleando CASSCF y a continuación una aproximación de interacción de configuraciones multireferencial (MRCI por sus siglas en inglés). Las curvas de energía potencial obtenidas en [7] y utilizadas en este trabajo han sido diabaticizadas para una mejor interpretación de la disociación del  $\text{CH}_3$  a lo largo de la coordenada C–H.

Si consideramos que todo el sistema se comporta como una única partícula con masa reducida  $\mu$ , bajo la acción de un potencial unidimensional  $V$ ; las ecuaciones de Hamilton considerando las superficies de energía potencial de nuestro problema pueden ser expresadas como:

$$\dot{r} = \frac{p}{\mu} \quad (1)$$

$$\dot{p} = -\frac{dV(r)}{dr} \quad (2)$$

La integración de estas ecuaciones se ha realizado empleando el método predictor-corrector multipaso con paso variable de Adam-Moulton-Bashfort de cuarto orden. Para inicializar el mismo se utiliza un método de Runge-Kutta de cuarto orden, específicamente el método de Runge-Kutta-Gill.

Para analizar los procesos no adiabáticos se define una función de onda electrónica  $\psi(r, R, t)$  [9] que describe el estado electrónico en el tiempo  $t$ . Expandiendo esta en función de cierta base electrónica obtenemos:

$$\psi(r, R, t) = \sum_j c_j(t) \phi(r; R) \quad (3)$$

Donde  $c_j$  son los coeficientes de expansión. Utilizando estos podemos definir los términos de la matriz densidad como  $\rho_{ij} = c_i c_j^*$ , donde los términos de la diagonal  $\rho_{ii}$  corresponden a la población electrónica de los estados y el resto de los términos  $\rho_{ij}$  definen la coherencia.

Sustituyendo (3) en la ecuación de Schrödinger electrónica dependiente del tiempo, y reescribiendo como se explica en [9] podemos obtener las ecuaciones de Liouville-von Neumann para la evolución temporal de la matriz de densidad:

$$i\hbar \dot{\rho}_{ij} = \sum_k [\rho_{kj} (H_{ik} - i\hbar \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{ik}) - \rho_{ik} (H_{kj} - i\hbar \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{kj})] \quad (4)$$

En estas, los  $H_{ij}$  son los elementos de la representación matricial del Hamiltoniano electrónico y  $\mathbf{d}_{ik}$  es el vector de acoplamiento no adiabático (NACME por sus siglas en inglés). La integración de estas ecuaciones se realiza utilizando los métodos mencionados anteriormente.

La probabilidad de transición del estado  $i$  al  $j$  se obtiene utilizando el algoritmo propuesto en [9] y se calcula según:

$$P_{i \rightarrow j} = \max \left[ 0, -\Delta t \frac{2\Re [\rho_{ij} \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{ij}]}{\rho_{ii}} \right] \quad (5)$$

El sistema se prepara inicialmente con una energía interna cuyo valor es obtenido a través de la cuantización semiclásica de los grados de libertad vibracionales. Asumiendo la aproximación del oscilador armónico, la contribución de cada uno de los modos de vibración está dada por:

$$E_i = (n_i + \frac{1}{2}) \hbar \nu_i \quad (6)$$

En correspondencia con [7, 8] los modos vibracionales estudiados en este trabajo son tensión simétrica de enlace ( $\nu_1$ ) y flexión de enlace tipo paraguas ( $\nu_2$ ) con frecuencias de 3037  $\text{cm}^{-1}$  y 1277  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Las curvas de energía potencial adiabáticas utilizadas, las energías de excitación y los principales canales de salida se muestran en la Figura 1.

La función de onda correspondiente al oscilador armónico unidimensional en el estado básico se expresa como:

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-\frac{\pi \mu \nu x^2}{\hbar}} \quad (7)$$

Esta función de onda puede ser proyectada a uno de los estados excitados (el  $3p_z$  en este trabajo) para generar las posiciones iniciales de la partícula según la densidad de probabilidad espacial ( $\rho = |\Psi|^2$ ). El momento inicial es calculado entonces de forma tal que la energía total coincida con una de las energías mostradas en la Figura 1.

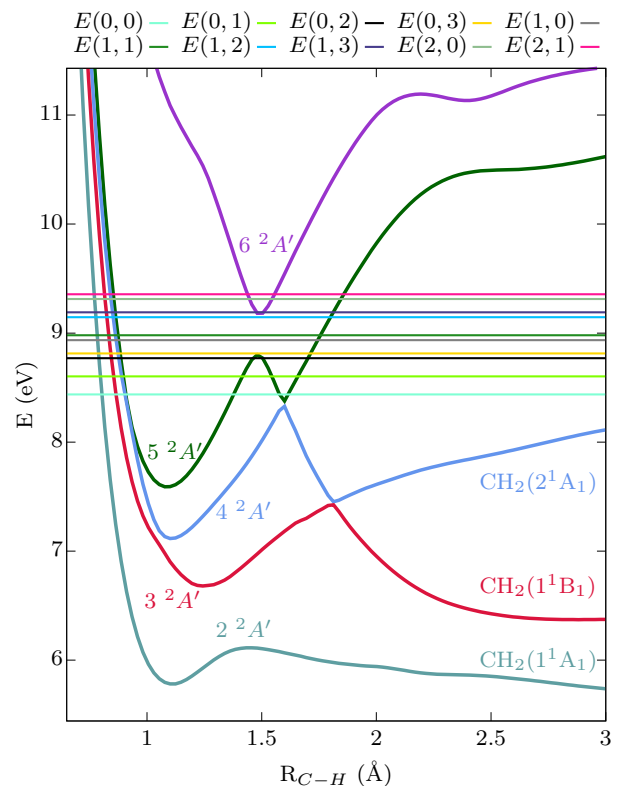


Figura 1. Curvas de energía potencial adiabáticas y energías iniciales. La leyenda para las energías iniciales se muestra en la forma  $E(v_1, v_2)$ . A la derecha se muestran los tres canales de salida accesibles energéticamente.

Una vez establecidas las condiciones iniciales se integran las ecuaciones del movimiento (1) y (2) al tiempo que se obtienen las poblaciones de los diferentes estados mediante la integración de las ecuaciones de Liouville-von Neumann (4). Estas son utilizadas posteriormente para decidir si se realiza una transición entre estados electrónicos. Para la integración se utiliza un paso temporal de  $10^{-3}$  fs, lo que permite describir el comportamiento de las poblaciones electrónicas correctamente alrededor de las zonas donde se presentan intersecciones cónicas y mantener la conservación de la energía con un error inferior a  $3 \cdot 10^{-2}$  eV. Se considera que el sistema se ha disociado si la distancia C-H excede los 8 Å. Cuando la duración de la propagación de una trayectoria excede los 5 ps, ésta se dará por terminada aunque no se produzca disociación alguna (en los cálculos realizados ninguna trayectoria alcanza este tiempo límite).

Para obtener resultados estadísticamente relevantes se propagan 4000 trayectorias para cada una de las energías de excitación vibracionales utilizadas. Los tiempos de vida media obtenidos se muestran en la Tabla 1 y juntos a ellos se presentan los tiempos obtenidos experimentalmente [7].

Para las excitaciones vibracionales en los primeros niveles, los resultados obtenidos muestran valores similares a los experimentales. A medida que se exploran niveles superiores (y por tanto energías mayores) observamos una disminución en los tiempos de vida media obtenidos más pronunciada que los reportados en el experimento.

Tabla 1. Tiempos de vida media de los niveles vibracionales del estado  $3p_z$  del  $\text{CH}_3$ .  $\tau$ : tiempos obtenidos en este trabajo.  $\tau_{exp}$ : tiempos obtenidos experimentalmente.

$v_1$	$v_2$	$\tau_{exp}$ (fs)	$\tau$ (fs)
0	0	$720 \pm 70$	763.56
0	1	$500 \pm 50$	435.20
0	2	$320 \pm 100$	156.80
0	3	—	94.79
1	0	$410 \pm 70$	74.87
1	1	$310 \pm 90$	93.63
1	2	$300 \pm 40$	84.59
1	3	—	43.25
2	0	—	66.57
2	1	—	42.62

Esto se debe, en nuestra opinión, a dos factores fundamentales. El primero está relacionado con la aproximación del oscilador armónico para el cálculo de las energías. Para los primeros niveles las energías obtenidas empleando esta aproximación serán bastante cercanas a los valores reales y por tanto será mejor la descripción del fenómeno estudiado. Para niveles superiores las energías obtenidas sobreestiman el valor real, lo que trae como consecuencia un aumento de la velocidad y por tanto del término de acoplamiento no adiabático  $\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{ij}$ . Esto implica una sobreestimación de la probabilidad de transición entre estados electrónicos y por tanto una disminución en los tiempos de disociación. El segundo factor a tener en cuenta está relacionado con las limitaciones de las superficies de energía potencial utilizadas. Estas podrían no describir adecuadamente algunos modos de relajación del sistema debido a que solo se tiene en cuenta la coordenada C-H. Estos efectos podrían ser despreciables para las excitaciones menos energéticas ya que las variaciones en las poblaciones de los estados electrónicos sufrirán variaciones más débiles y por tanto la modificación de las trayectorias será menor.

Teniendo en cuenta que las PES unidimensionales empleadas no logran reproducir una parte de los resultados

experimentales, proponemos realizar estudios similares utilizando superficies en más dimensiones que tengan en cuenta otros grados de libertad del sistema. Es necesario además agregar un tratamiento para los efectos de decoherencia propios del método TSH-FS. Por último sería de interés realizar estudios similares partiendo del estado  $3s$  lo que permitiría obtener aún más información sobre este sistema.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece la colaboración 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.

## REFERENCIAS

- [1] R. P. Wayne, Chemistry of Atmospheres (Oxford University Press, USA, 2000).
- [2] H. Feuchtgruber, F. P. Helmich, E. F. van Dishoeck and C. M. Wright, *Astrophys. J. Lett.*, L111, 535 (2000).
- [3] K. C. Smyth and P. H. Taylor, *Chem. Phys. Lett.*, 122, 518 (1985).
- [4] G. Herzberg, *Proc. R. Soc. A*, 262, 291 (1961).
- [5] J. W. Hudgens, T. G. DiGuseppe and M. C. Lin, *J. Chem. Phys.*, 79, 571(1983).
- [6] G. Gitzinger, M. E. Corrales, V. Lorient, G. A. Amaral, R. de Nalda, and L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, 132, 234313 (2010).
- [7] G. Balerdi, J. Woodhouse, A. Zanchet, R. de Nalda, M. L. Senent, A. García-Vela and L. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 110 (2016).
- [8] S. Marggi-Poullain, D. V. Chicharro, A. Zanchet, M. G. González, L. Rubio-Lago, M. L. Senent, A. García-Vela and L. Bañares, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 17054 (2016).
- [9] J.C. Tully, *J. Chem. Phys.*, 93, 2 (1990).
- [10] M. Topaler, T. Allison, D. Schwenke and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 109, 7702 (1998).