

# Dinámica cuasi-clásica de las colisiones reactivas y no reactivas en el sistema $\text{OH}(v', j' = 1) + \text{O}_2(v'', j'' = 1)$

J.D. Garrido Arrate†, A.J.C. Varandas<sup>a</sup> y P.J.S.B. Caridade<sup>a</sup>

Dpto. de Física General y Matemáticas, Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicada (InsTEC);

garrido@instec.cu

a) Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal

† Autor para la correspondencia

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

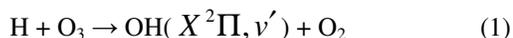
**Sumario.** En el presente trabajo se investigan los procesos reactivos y de relajación vibracional, producidos durante las colisiones de las moléculas de  $\text{O}_2$  y de OH vibracionalmente excitadas, utilizando el método de las trayectorias cuasi-clásicas, y una superficie de energía potencial global para el estado electrónico básico de la supermolécula  $\text{HO}_3$  obtenida por el método de expansión doble de muchos cuerpos. Los cálculos realizados cubren un amplio rango de combinaciones de los estados vibracionales excitados de las moléculas involucradas, así como de energías traslacionales, para garantizar la definición de modelos que consigan una descripción correcta para los coeficientes específicos térmicos de velocidad de todos los procesos estudiados. Se muestra que, para las colisiones de las moléculas vibracionalmente excitadas estudiadas, los procesos de relajación vibracional son menos importantes que los procesos reactivos conducentes a la formación de “oxígeno impar” y, por tanto, de ozono.

**Abstract.** The reactive and vibrational relaxation processes, occurring in collisions of vibrational excited  $\text{O}_2$  and OH, are investigated using the quasi-classical trajectory method and the realistic double many-body expansion (DMBE-I) potential energy surface for ground-state  $\text{HO}_3$ . Calculations have covered a wide range of combinations of vibrational excited states of involved molecules to warrant the definition of models with correct analytical descriptions of the specific thermal rate coefficients for all interesting processes. It is also shown that the vibrational relaxation of colliding molecules is less important than the reactive processes leading to formation of “odd-oxygen” (and hence ozone).

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

## 1 Introducción

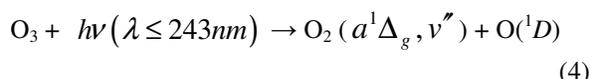
La existencia de especies moleculares vibracionalmente excitadas, en condiciones de desequilibrio termodinámico local, en la estratosfera es un hecho común conocido actualmente<sup>1-10</sup>. En particular, la producción de moléculas de  $\text{O}_2$  y radicales OH vibro-rotacionalmente excitados (que designaremos en lo adelante como  $\text{OH}(v')$  y  $\text{O}_2(v'')$ ) ha sido observada en varias reacciones atmosféricas. Por ejemplo, la reacción



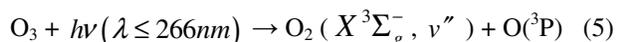
conduce a OH vibracionalmente excitado en estados con números cuánticos vibracionales hasta  $v' = 9$ <sup>11-27</sup>. Otras reacciones que pueden conducir a  $\text{OH}(v')$  son:



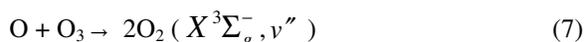
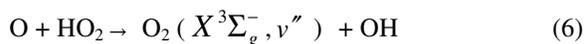
donde el  $\text{O}(^1\text{D})$  que aparece en (2)-(3) es producido en la fotodisociación del  $\text{O}_3$  siguiendo a la reacción



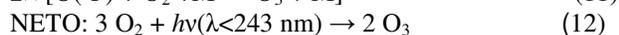
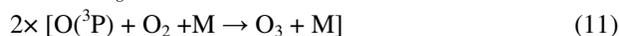
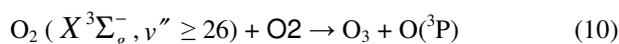
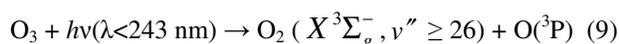
A pesar del bajo contenido de vapor de agua de la estratosfera, por debajo de 70 km, la reacción (3) es una fuente importante de radicales OH a ese nivel de la atmósfera<sup>28,29</sup>. Por otro lado la fotodisociación del ozono para  $226 \leq \lambda/\text{nm} \leq 266$  dentro de la banda de Hartley produce oxígeno vibracionalmente excitado que en general muestra una distribución bimodal en concordancia con la reacción<sup>9</sup>



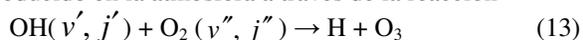
Existen otras fuentes de moléculas de oxígeno vibracionalmente excitado como son las reacciones



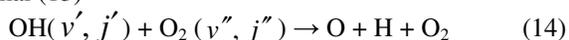
en las cuales se han encontrado poblados los niveles vibracionales del  $\text{O}_2$  hasta  $v'' = 13^7$  y  $v'' = 14^{5,6}$  respectivamente. En relación con el bien establecido problema del “déficit del ozono”<sup>28-38</sup>, Wodtke y sus colaboradores<sup>5, 39-42</sup> propusieron una fuente de ozono basada en la reacción de  $\text{O}_2$  vibracionalmente excitado ( $v'' \geq 26$ ) con  $\text{O}_2$  en el estado vibracional básico según el llamado mecanismo de “Wodtke



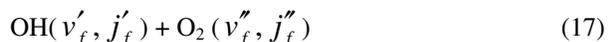
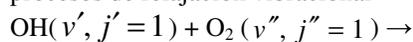
Recientemente fue propuesto que el ozono podía ser producido en la atmósfera a través de la reacción<sup>43-46</sup>



en unión de la recombinación de tres cuerpos del oxígeno atómico producido en otros canales de la reacción ramal (13)



La participación efectiva de tales especies vibracionalmente “calientes” en la reacción química depende crucialmente de los procesos de relajación con los que compete. Hay algunos trabajos experimentales y teóricos dedicados al estudio de la relajación vibracional del OH en colisiones con el  $\text{O}_2$ <sup>19,26,27,47-54</sup>, pero es insuficiente el esfuerzo dedicado al estudio de la desactivación del  $\text{O}_2$  por el OH<sup>44, 52-54</sup>. De esta forma, el objetivo central del presente trabajo será presentar cálculos teóricos de los procesos de relajación vibracional



para un grupo relativamente numeroso de combinaciones de los números cuánticos vibracionales iniciales  $v'$  y  $j'$ . Aquí los números cuánticos de la rotación serán

fijados en  $j' = j'' = 1$ , teniendo en cuenta trabajos anteriores donde hemos determinado un efecto puramente energético para la rotación, de manera que no nos referiremos más a ellos.

En los cálculos aquí reportados se ha utilizado la aproximación de las trayectorias cuasiclásicas (TC) considerando que la misma puede tratar la dinámica del sistema estudiado en su completa dimensionalidad y que, para las altas energías vibracionales y relativamente grandes masas de las moléculas en estudio, el enfoque de TC es apropiado. Por supuesto, la solución más adecuada del problema vendría dada por un tratamiento mecano-cuántico pero, desafortunadamente, el mismo no puede ser abordado debido al gran número de canales abiertos para el rango de energías que se tratan.

Como en las publicaciones previas de esta serie<sup>46-46</sup>, todos los cálculos han empleado a la superficie de energía potencial para el estado electrónico básico del  $\text{HO}_3$ <sup>55</sup> DMBE – I. En los trabajos citados pueden verse detalles de dicha superficie vinculados a su construcción y empleo que no damos aquí por motivos de espacio. Aunque ha sido publicada una superficie mejorada<sup>56</sup> para este sistema, hemos mantenido la utilización de la DMBE I para dar consistencia a la comparación con los trabajos anteriores de la presente serie.

El artículo está organizado como sigue. En la sección 2 se ofrece un resumen de los métodos computacionales. Los resultados de los cálculos se presentan y discuten en la sección 3 mientras que la sección 4 contiene las principales conclusiones.

## 2 Detalles computacionales

El mecanismo (13)-(17) requiere el conocimiento de los coeficientes térmicos de velocidad dependientes del estado inicial para los procesos de activación, desactivación y de reacción química para todo el rango de números cuánticos vibracionales del  $\text{O}_2$  y del OH de manera que, como en trabajos anteriores<sup>43-46,52</sup> se usó el método de TC, implementado en una versión ampliada del código MERCURY/VENUS<sup>57</sup>, para completar el estudio iniciado en las ref. [43, 52].

La separación inicial de los diátomos se fijó en  $10 \text{ \AA}$  para hacer la interacción despreciable. El paso temporal óptimo de integración se estableció de acuerdo con el procedimiento tradicional de prueba y error, fijándose un valor de  $0.7 \times 10^{-16} \text{ s}$  para garantizar la conservación de la energía en  $2/10^6$ . Para seleccionar el parámetro de impacto máximo  $b_{\text{max}}$  se hicieron corridas de cien trayectorias con parámetro de impacto fijo. El parámetro  $b_{\text{max}}$  se define como aquel a partir del cual, la desviación estándar entre el valor medio de la energía vibracional en los productos y la energía vibracional inicial correspondiente a las moléculas colisionantes, alcanza un valor similar al error en la conservación de la energía. Se realizaron corridas de 2000 trayectorias para energías vibracionales entre  $0.5 \leq E_{\text{tr}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} \leq 5.0$ . Así, se realizó el cálculo de  $2.96 \times 10^5$  trayectorias para los procesos reac-

tivos y no reactivos, cubriendo un rango de números cuánticos vibracionales entre  $2 \leq v' \leq 9$  y  $2 \leq v'' \leq 27$  de manera de garantizar el estudio de una zona reactiva que comience en  $v_r'' = 7$ . Los valores calculados se reportan en las Tablas I-V.

Para asignar la energía vibracional final  $E_f^x(v)$  de cada molécula ( $x$  puede ser  $O_2$  u  $OH$ ) en los productos se utiliza el siguiente procedimiento

$$\frac{E^x(v) + E^x(v-1)}{2} < E_f^x(v) < \frac{E^x(v+1) + E^x(v)}{2} \quad (18)$$

donde  $E^x(v)$  es la energía del  $v$ -th estado vibracional de la molécula  $x$ . Note que hemos definido artificialmente al nivel  $v = -1$  a la mitad entre el mínimo de la curva de energía potencial y el nivel  $v = 0$  lo que resulta algo más restrictivo que el criterio puramente clásico consistente en identificar al nivel  $v = -1$  con el extremo inferior de la curva de energía potencial ( $v = -1/2$ ). De todas maneras, considerando que en el presente trabajo se tienen en cuenta valores elevados para las energías internas, esta arbitrariedad no jugará ningún papel en el análisis de los resultados.

### 3 Resultados y su discusión

Como se mostró en las ref. [44,45] 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 las concentraciones de  $O_2(v'')$  en la zona reactiva como:

$$\frac{d\left\{\sum_{v''=v_r''}^{v_d''} [O_2(v'')]\right\}}{dt} = S_{O_2} + \Phi^{\uparrow, v_f'' > v_r''} - \Phi^{\downarrow, v_f'' < v_r''} - F_r + \Phi^{V-T \uparrow, v_f'' > v_r''} - \Phi^{V-T \downarrow, v_f'' < v_r''} \quad (19)$$

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

$$F_r = \sum_{v''=0}^{v_d''} \sum_{v''=v_r''}^{v_d''} k_{v'',v'}^{total} [O_2(v'')][OH(v')] \quad (20)$$

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

$k_{v'',v'}^{total} = k_{v'',v'}^{13} + k_{v'',v'}^{14} + k_{v'',v'}^{15} + k_{v'',v'}^{16}$  y  $k_{v'',v'}^i$  representa al coeficiente térmico específico (respecto al estado energético inicial) de velocidad para la reacción  $i$ -

ésima (del conjunto de reacciones (13)-(16)). Los términos

$$\Phi^{\uparrow, v_f'' > v_r''} = \sum_{v''=0}^{v_d''} \sum_{\tilde{v}''=0}^{v_r''} k_{\tilde{v}'',v'}^{OH \uparrow, v_f'' > v_r''} [O_2(\tilde{v}'')][OH(v')] \quad (21)$$

$$\Phi^{\downarrow, v_f'' < v_r''} = \sum_{v''=0}^{v_d''} \sum_{v''=v_r''}^{v_d''} k_{v'',v'}^{OH \downarrow, v_f'' < v_r''} [O_2(v'')][OH(v')] \quad (22)$$

son los correspondientes flujos de activación (21) o desactivación (22), entrantes o salientes de la zona vibracional reactiva del  $O_2$  producido por las colisiones con  $OH$ , donde

$$k_{\tilde{v}'',v'}^{OH \uparrow, v_f'' > v_r''} = \sum_{v''=v_r''}^{v_d''} k_{\tilde{v}'',v''}^{OH \uparrow}(v') \quad (23)$$

$$k_{v'',v'}^{OH \downarrow, v_f'' < v_r''} = \sum_{\tilde{v}''=0}^{v_r''} k_{v'',\tilde{v}''}^{OH \downarrow}(v') \quad (24)$$

son los coeficientes térmicos específicos (respecto al estado energético inicial) de velocidad para los procesos de activación (por encima de  $v_r''$ ) y desactivación (por debajo de  $v_r''$ ) respectivamente de las moléculas de  $O_2$  en las colisiones con los radicales  $OH$ .

**3.1 Secciones eficaces para los diferentes procesos.** Siguiendo el procedimiento reportado en Ref. 43, trabajaremos en lo adelante con las energías, en lugar de hacerlo con los números cuánticos vibracionales, de manera de independizar la descripción de las secciones eficaces del modelo concreto que exprese a la energía como función de  $v''$ . De esta manera, la probabilidad específica (respecto al estado energético inicial) de los procesos de desactivación (por debajo de  $v_r''$ ) vendría dada por

$$P_{E_i, E_i^{OH}}^{\downarrow, v_f'' < v_r''} = \frac{\sum_{E_f=E_0^{O_2}}^{E_f=E_{v_r''-1}^{O_2}} N_{E_i, E_i^{OH}, E_f}^{\downarrow, v_f'' < v_r''}}{N} \quad (25)$$

donde  $N_{E_i, E_i^{OH}, E_f}^{\downarrow, v_f'' < v_r''}$  es el número de trayectorias con energía interna inicial  $E_i = E_i^{O_2} + E_i^{OH}$  que pasan a energía interna final  $E_f$  de un total de  $N$ . Se aplica una expresión similar a los procesos de activación por encima del nivel  $v_r''$ . Observe que esta probabilidad, al ser definida mediante una suma en un conjunto de niveles vibracionales, no presenta el problema de los grandes errores que provoca la baja estadística al calcular la probabilidad estado-estado. Note que los procesos de activación V-T no pueden jugar un rol significativo para los valores considerados de energía traslacional y así la activación ocurre por medio de los procesos V-V\* y V-R. A partir de las probabilidades obtenidas, según la manera indicada, se calculan las secciones eficaces específicas

siguiendo el procedimiento utilizado en Ref. 43.

Las secciones eficaces específicas obtenidas para los procesos de desactivación, por debajo del nivel  $v_r''$ , y de activación, por encima del mencionado nivel, están ilustradas en las Figuras 1 y 2 respectivamente junto a las barras de error asociadas. Los resúmenes de los datos de los cálculos realizados aparecen en las Tablas I-IV, para la desactivación, y en la tabla V, para la activación. El panel (a) de la Fig. 1 se refiere al caso de las colisiones  $\text{OH}(v' = 6, j' = 1) + \text{O}_2(v'', j'' = 1)$ , mientras que el panel (b) muestra el caso  $\text{OH}(v' = 9, j' = 1) + \text{O}_2(v'', j'' = 1)$ . Como se ve en los gráficos, los puntos calculados reflejan un crecimiento de la sección eficaz con la disminución de la energía de traslación, típico comportamiento del régimen de captura, producido por una prolongación de la interacción dipolo-cuadrupolo al incrementarse el tiempo que demora la colisión. Con el incremento de la energía traslacional, y la disminución del tiempo de interacción, la sección eficaz tiende a valores constantes mostrando un comportamiento de esfera rígida. Puede verse en los gráficos la disminución de la sección eficaz de la desactivación con el incremento de la energía interna en las moléculas interactuantes fruto de la competencia con los procesos reactivos que, como se verá más adelante, se hacen más intensos. En la Fig. 2 se muestra la sección eficaz de activación, es decir, la sección eficaz para transiciones con estados vibracionales finales por encima de  $v_r''$ . Con respecto a la energía traslacional se muestra un comportamiento similar al observado para la sección eficaz de desactivación. Por otra parte, en general, el incremento de la energía interna produce el crecimiento de la sección eficaz de activación, un comportamiento que es más claro para el caso del nivel  $v'' = 6$  producto de la cercanía con la frontera reactiva. Este comportamiento descrito se había observado en la Ref. 43 para altos niveles de energía interna y ahora lo reportamos para todo el rango de energías investigadas.

Para describir la dependencia de la sección eficaz específica de desactivación con la energía traslacional y la energía interna se ha adoptado la siguiente forma

$$\sigma_{E_i, E_i^{OH}}^{\downarrow, v_f' < v_r''} (E_{tr}) = \frac{\left( \sum_{k=0}^5 a_{k, E_i^{OH}} \bar{E}_i^k \right) \exp(-m_1 \bar{E}_i)}{E_{tr}^n} \quad (26)$$

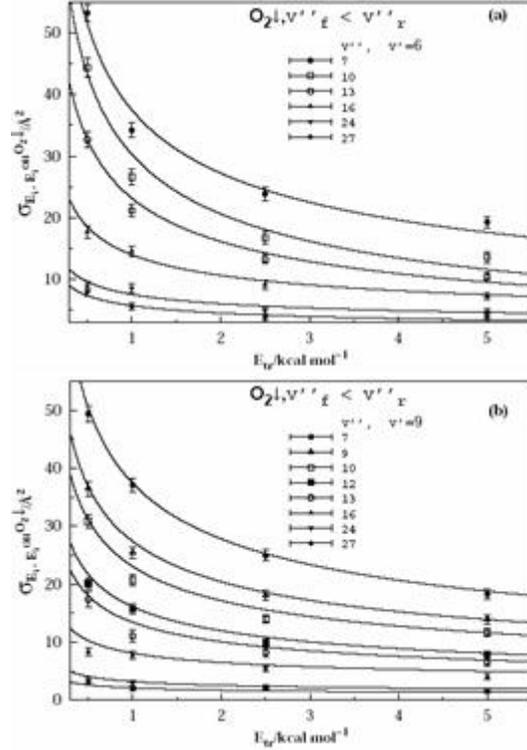
$$+ \left( \sum_{k=0}^5 b_{k, E_i^{OH}} \bar{E}_i^k \right) \exp(-m_2 \bar{E}_i)$$

donde  $\bar{E}_i = (E_i - 50)/50$  y

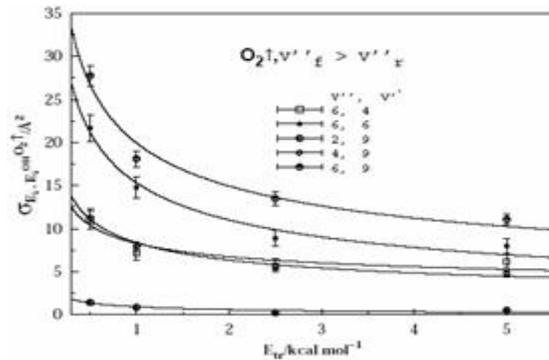
$$a_{k, E_i^{OH}} = \sum_{j=0}^3 a_{k, j} (E_i^{OH})^j$$

$$b_{k, E_i^{OH}} = \sum_{j=0}^3 b_{k, j} (E_i^{OH})^j \quad (27)$$

donde  $a_{k, j}$  y  $b_{k, j}$  son parámetros de ajuste cuyos valores aparecen en la Tabla VI. Los parámetros  $m_1 = 0.0489247$  y  $m_2 = 0.0624664$  se han fijado a los mismos valores que se determinaron en la ref. [52] para el caso de la dispersión no reactiva, mientras que el valor del exponente  $n = 0.434$  se asumió igual tanto para los procesos reactivos como no reactivos. Para la sección eficaz de los procesos de activación se obtiene una expresión similar.



**Figura 1.** Sección eficaz de desactivación por debajo del número cuántico  $v_r'' = 7$ . Panel (a), caso  $\text{OH}(v' = 6, j' = 1) + \text{O}_2(v'', j'' = 1)$ , panel (b) caso  $\text{OH}(v' = 9, j' = 1) + \text{O}_2(v'', j'' = 1)$ . Observe que se reportan los estados con  $v''$  que pueden entrar en reacción. Se incluyen las curvas de ajuste utilizando las expresiones (26)-(27).



**Figura 2.** Sección eficaz de activación por encima del número cuántico vibracional  $v_r''$ , frontera a partir de la cual el  $\text{O}_2(v'')$

puede entrar en la reacción química. Se incluyen las curvas de ajuste utilizando las expresiones (26)-(27) y las barras de error.

Los valores correspondientes de estos parámetros para el ajuste de las secciones eficaces de los procesos de activación aparecen en la Tabla VII. Para ese caso los mismos son independientes de la energía interna. En las Fig. 1 y 2 se han incluido las curvas de ajuste siguiendo el modelo (26)-(27). Como puede verse, el modelo realiza una buena descripción de los puntos calculados.

Además del conocimiento de las secciones eficaces para los procesos de relajación, la comparación de estos procesos con los reactivos que se realiza en la ref. [58], requiere de la sección eficaz para la reacción química, tanto para la formación de oxígeno impar ( $O + O_3$ ), representada por  $\sigma_{E_i^{OH}, E_i^{O_2}}^{O_x}$ , como para la  $\sigma_{E_i^{OH}, E_i^{O_2}}^{total_r}$ . Para modelar la dependencia de las secciones eficaces específicas señaladas se ha usado la forma de la ref. [43-46]

$$\sigma_{E_i^{OH}, E_i^{O_2}}^{O_x, total_r} (E_i^{OH}, E_i^{O_2}, E_{tr}) = \frac{f(E_i^{OH}, E_i^{O_2})}{E_{tr}^n} + g(E_i^{OH}, E_i^{O_2}) E_{tr}^p \exp(-mE_{tr}) \quad (28)$$

donde  $p = 1/2$  y  $m = 0.008$  (para energías internas elevadas  $m = 0.444111$ ). Las funciones auxiliares  $f(E_i^{OH}, E_i^{O_2})$  y  $g(E_i^{OH}, E_i^{O_2})$ , utilizadas para describir la influencia de la energía interna, vienen dadas por

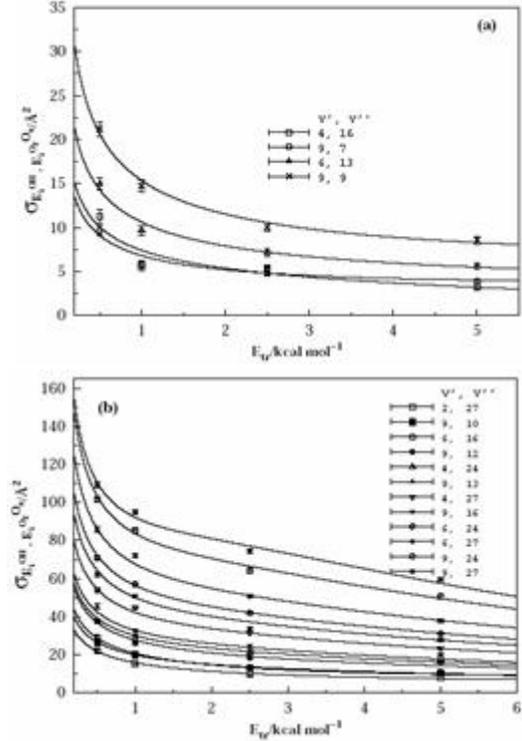
$$f(E_i^{OH}, E_i^{O_2}) = f(x) = \left( \sum_{k=0}^4 c_k x^k \right) \exp(-t_1 x) \quad (29)$$

$$g(E_i^{OH}, E_i^{O_2}) = g(x) = \left( \sum_{k=0}^4 d_k x^k \right) \exp(-t_2 x) \quad (30)$$

con  $x = (\xi_1 E_i^{OH} + \xi_2 E_i^{O_2} - E_{th}) / E_{th}$ . Los valores de los parámetros  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $E_{th}$  y de los coeficientes de los polinomios aparecen en la Tabla VIII. Las Tablas I-V recogen los valores de las secciones eficaces para la formación de oxígeno impar con sus correspondientes errores. En la Fig. 3 aparecen los puntos calculados de la sección eficaz  $\sigma_x^{O_x}(E_i^{O_2}, E_i^{OH}, E_{tr})$  así como las curvas de ajuste usando (28)-(30). El panel (a) recoge los resultados para energías internas por debajo de 121 kcal/mol, mientras que el panel (b) lo hace para energías internas que sobrepasan las 123 kcal/mol. El ajuste refleja adecuadamente los puntos calculados. Como ya se había encontrado<sup>43-46</sup>, en general el régimen es de captura, con determinado peso para el régimen de barrera en el rango de energías internas intermedias y bajas (panel (a) de la Fig. 3). Como era de esperar la sección eficaz crece con el incremento de la energía interna de los reactivos. Por debajo de las 100 kcal/mol es inferior a la sección eficaz de desactivación pero va alcanzando sus valores hasta sobrepasarlos después de unas 120 kcal·mol<sup>-1</sup>. Para  $\sigma^{total}(E_i^{O_2}, E_i^{OH}, E_{tr})$  el resultado es similar pues

$$\sigma_x^{O_x}(E_i^{O_2}, E_i^{OH}, E_{tr}) = \sigma^{total}(E_i^{O_2}, E_i^{OH}, E_{tr}) + \sigma^{15}(E_i^{O_2}, E_i^{OH}, E_{tr})$$

y esta última sección eficaz es mucho menor que  $\sigma^{total}(E_i^{O_2}, E_i^{OH}, E_{tr})$ .



**Figura 3.** Sección eficaz de la reacción para la formación de "oxígeno impar". Panel (a) energías internas inferiores a 121 kcal/mol. Panel (b) energías internas superiores a 123 kcal/mol. Se incluyen las curvas de ajuste utilizando las expresiones (28)-(30).

**3.2 Coeficientes térmicos de velocidad para los diferentes procesos.** Utilizando las secciones eficaces (26)-(27) y (28)-(30), y asumiendo una distribución de Maxwell-Boltzmann respecto a las energías de traslación, se obtienen los coeficientes específicos térmicos de velocidad a partir de

$$k_{E_i^{OH}, E_i^{O_2}}(T) = g_e(T) \left( \frac{2}{k_B T} \right)^{3/2} \left( \frac{1}{\pi \mu} \right)^{1/2} \left\{ \int E_{tr} \sigma_{E_i^{OH}, E_i^{O_2}} \exp\left( -\frac{E_{tr}}{k_B T} \right) dE_{tr} \right\} \quad (31)$$

donde  $T$  es la temperatura en Kelvin,

$g_e(T) = 1/3 [1 + \exp(-205/T)]^{-1}$  es el factor de degeneración electrónica apropiado,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $\mu$  la masa reducida de las moléculas que colisionan<sup>43</sup>. Considerando la ecuación (26) se obtiene para los procesos de desactivación

$$k^{desac}(E_i^{OH}, \bar{E}_i, T) = g_e(T)(8/\pi\mu)^{1/2}(k_B T)^{1/2-n} \times \left[ \Gamma(2-n)h_1(E_i^{OH}, \bar{E}_i) + h_2(E_i^{OH}, \bar{E}_i)(k_B T)^n \right] \quad (32)$$

donde

$$h_1(E_i^{OH}, \bar{E}_i) = \exp(-m_1 \bar{E}_i) \sum_{k=0}^5 a_{k, E_i^{OH}} \bar{E}_i^k \quad (33)$$

$$h_2(E_i^{OH}, \bar{E}_i) = \exp(-m_2 \bar{E}_i) \sum_{k=0}^5 b_{k, E_i^{OH}} \bar{E}_i^k \quad (34)$$

y  $\Gamma$  representa a la función gamma.

Para la activación se obtiene una expresión similar para los coeficientes térmicos específicos de velocidad.

En cuanto a los coeficientes térmicos específicos de formación de oxígeno impar se llega a la expresión

$$k^{Ox}(x, T) = g_e(T) \left( \frac{8}{\pi\mu} \right)^{1/2} (k_B T)^{1/2-n} \times \left[ \Gamma(2-n)f(x) + \frac{\Gamma(p+2)g(x)(k_B T)^{p+n}}{(1+mk_B T)^{2+p}} \right] \quad (35)$$

En el panel (a) de la Fig. 4 se muestran las curvas obtenidas a partir de (32) mientras que el panel (b) refleja los gráficos correspondientes a los coeficientes para la formación de oxígeno impar calculados de (35). Entre los dos paneles aparecen curvas con igual nivel de excitación vibracional para los radicales OH, pero diferentes excitaciones en las moléculas de O<sub>2</sub>. Como se ve, la curva correspondiente a la formación de oxígeno impar tiene valores superiores a la de desactivación. Eso implica que existen varios niveles vibracionales del O<sub>2</sub> (a partir del nivel mostrado en ese gráfico) para los cuales los coeficientes térmicos específicos de la reacción superan al de la relajación vibracional.

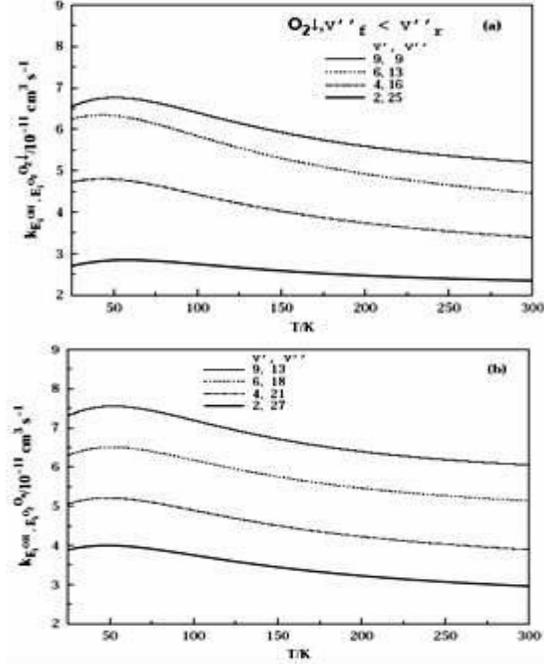
La Fig. 5 muestra los coeficientes térmicos de velocidad para la desactivación y activación promediados vibracionalmente como funciones de la altura y la temperatura. Para comparar se muestra también el correspondiente coeficiente para la formación de oxígeno impar. Para la obtención de estos gráficos se calcularon los valores medios siguiendo la expresión

$$k^x(T) = \frac{\sum_{E_i^{OH}=E_{i0}^{OH}} \sum_{E_i^{O_2}=E_{i0}^{O_2}} \omega_{E_i^{OH}} \omega_{E_i^{O_2}} k^x(E_i^{OH}, E_i^{O_2}, T)}{\sum_{E_i^{OH}=E_{i0}^{OH}} \sum_{E_i^{O_2}=E_{i0}^{O_2}} \omega_{E_i^{OH}} \omega_{E_i^{O_2}}} \quad (36)$$

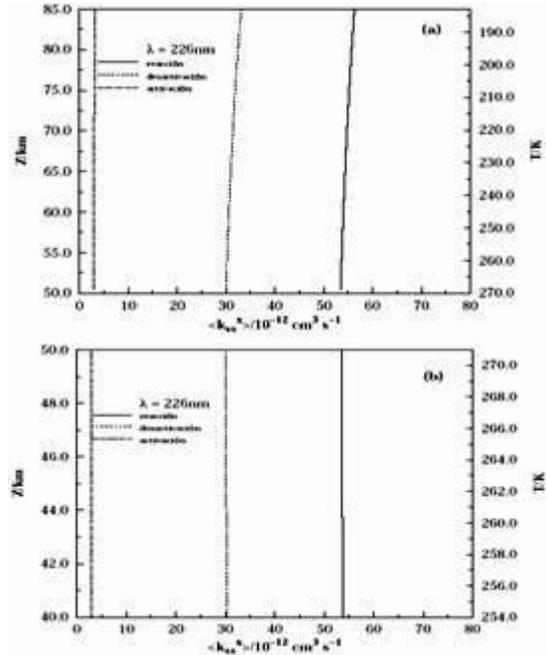
utilizando las poblaciones estacionarias  $\omega_{E_i^x}$  de la molécula  $x$  en el estado con energía interna  $E_i^x$  obtenidas en la ref. [53].

Entre  $40 \leq Z/km \leq 50$ , donde  $Z$  es la altura en km, los coeficientes térmicos de velocidad promediados vibracionalmente permanecen casi constantes (en realidad un decrecimiento muy débil) con el incremento de temperatura que se produce en esa faja de la estratosfera,

luego, entre  $50 \leq Z/km \leq 85$ , ocurre un crecimiento algo más acentuado con la disminución de temperatura que aparece en esa zona.



**Figura 4.** Coeficientes térmicos específicos de velocidad. Panel (a), para la desactivación del oxígeno vibracionalmente excitado a niveles por debajo de  $v'' = 7$ , panel (b) de reacción para la formación de oxígeno impar.



**Figura 5.** Coeficientes térmicos de velocidad promediados para la distribución de poblaciones estacionarias obtenidas en la ref. [53] luego de la fotólisis del ozono para  $\lambda = 226$  nm. Panel (a) para alturas entre  $50 \leq Z/km \leq 85$ , zona en la cual la temperatura disminuye, panel (b) entre  $50 \leq Z/km \leq 85$ , zona en la que la temperatura crece.

Los gráficos muestran que para cualquier altura la activación se mantiene por debajo de la desactivación y esta, a su vez, resulta inferior (aproximadamente la mitad) a la reacción química. La utilización de otras distribuciones de probabilidad provenientes de la población naciente en la fotólisis del ozono a 226, 240 y 266 nm<sup>9</sup> y de la reacción (1) (ref. [2]) mantiene la relación de desigualdad aquí mencionada, por tanto, ésta no es fuertemente sensible a la distribución de población.

## 4 Conclusiones

En este trabajo se han presentado los resultados de los cálculos de las secciones eficaces, los correspondientes coeficientes específicos térmicos de velocidad y los coeficientes térmicos de velocidad promediados vibracionalmente, para los procesos de desactivación y activación vibracional, así como para la formación de oxígeno impar, en las colisiones de O<sub>2</sub> con OH vibracionalmente excitados utilizando un amplio rango de valores para los números cuánticos vibracionales de las moléculas inter-

actuantes ( $2 \leq v' \leq 9$  y  $2 \leq v'' \leq 27$ ). Los cálculos muestran valores más elevados para los coeficientes térmicos específicos de velocidad reactivos, respecto a los no reactivos, a partir de determinados valores de energía interna. Teniendo en cuenta lo anterior, en condiciones de desequilibrio termodinámico local (cuando la función de distribución para las poblaciones de los estados vibracionales de las moléculas interactuantes se separa de la de Boltzmann, de forma que los estados fuertemente excitados aparecen sensiblemente poblados), los valores de los coeficientes térmicos de velocidad promediados vibracionalmente para la reacción química superan a los correspondientes para los procesos de desactivación. No se hace comparación con resultados experimentales debido a la ausencia de tales datos en la literatura. Los modelos aquí desarrollados para describir a los coeficientes específicos térmicos de velocidad para los diferentes procesos investigados pueden ser incluidos en el modelo cinético<sup>58</sup> del nuevo mecanismo propuesto para la formación de O<sub>3</sub>.

**Tabla I**

Resumen de datos de las trayectorias calculadas para la combinación OH ( $v'_i = 2, j'_i = 1$ ) + O<sub>2</sub> ( $v''_i, j''_i = 1$ )

$v'_i$	$v''_i$	$E_{vib/rot}$	$E_{tr}$	$b_{max}$	$\sigma^{\downarrow, <v''_r} \pm \Delta\sigma^{\downarrow, <v''_r}$	$\sigma^{[O]_{odd}} \pm \Delta\sigma^{[O]_{odd}}$
		kcal mol <sup>-1</sup>	kcal mol <sup>-1</sup>	Å	Å <sup>2</sup>	Å <sup>2</sup>
2	7	57.5664	0.5	6.2	23.7±1.1	----
			1.0	5.7	15.9±0.8	----
			2.5	5.3	14.6±0.7	----
			5.0	5.2	13.4±0.7	----
2	9	65.5395	0.5	6.3	29.7±1.2	----
			2.5	5.6	14.1±0.8	----
			5.0	5.2	12.5±0.7	----
2	10	69.4217	0.5	6.4	31.6±1.3	----
			1.0	6.1	19.0±1.0	----
			2.5	5.7	13.8±0.8	0.1±0.1
			5.0	5.5	12.2±0.7	0.05±0.04
2	12	76.9692	0.5	6.4	36.4±1.3	0.7±0.2
			1.0	6.0	19.0±1.0	0.8±0.2
			2.5	5.8	12.9±0.8	0.3±0.1
			5.0	5.7	10.3±0.7	0.5±0.2
2	13	80.6312	0.5	6.3	38.1±1.3	1.5±0.3
			1.0	5.9	21.0±1.0	1.0±0.2
			2.5	5.4	12.1±0.7	0.8±0.2
2	16	91.1495	0.5	6.6	26.1±1.2	3.9±0.5
			1.0	6.2	16.0±0.9	1.8±0.3
			2.5	5.9	10.2±0.7	1.4±0.3
			5.0	5.5	7.9±0.6	2.2±0.3
2	24	115.4518	0.5	6.5	14.8±0.9	11.1±0.7
			1.0	6.0	11.7±0.8	10.5±0.7
			2.5	5.7	9.0±0.7	6.3±0.5
			5.0	5.5	7.4±0.6	4.9±0.4
2	27	123.0078	0.5	6.6	19.3±1.1	22.0±0.8
			1.0	6.1	14.9±0.9	15.4±0.7
			2.5	5.9	9.0±0.7	9.7±0.5
			5.0	5.6	7.8±0.6	8.3±0.5

**Tabla II**

Resumen de datos de las trayectorias calculadas para la combinación OH ( $v'_i = 4, j'_i = 1$ ) + O<sub>2</sub> ( $v''_i, j''_i = 1$ )

$v'_i$	$v''_i$	$E_{vib/rot}$	$E_{tr}$	$b_{max}$	$\sigma^{\downarrow, <v''_r} \pm \Delta\sigma^{\downarrow, <v''_r}$	$\sigma^{[O]_{odd}} \pm \Delta\sigma^{[O]_{odd}}$
		kcal mol <sup>-1</sup>	kcal mol <sup>-1</sup>	Å	Å <sup>2</sup>	Å <sup>2</sup>
4	7	75.7196	0.5	6.4	47.1±1.4	0.1±0.1
			1.0	5.9	28.7±1.1	0.2±0.1
			2.5	5.6	20.2±0.9	0.1±0.1
			5.0	5.5	18.6±0.9	0.1±0.1
4	9	83.6927	0.5	6.4	46.3±1.4	0.7±0.2
			1.0	5.9	27.4±1.1	0.8±0.2
			2.5	5.6	17.3±0.8	0.5±0.2
			5.0	5.4	14.0±0.8	0.2±0.1
4	10	87.5749	0.5	6.2	46.1±1.4	1.3±0.3
			1.0	5.8	27.1±1.0	1.0±0.2
			2.5	5.6	16.9±0.8	0.6±0.2
			5.0	5.5	13.0±0.7	0.8±0.2
4	12	95.1224	0.5	6.4	40.7±1.4	3.7±0.5
			1.0	6.1	24.6±1.1	1.9±0.3
			2.5	5.8	14.5±0.8	2.4±0.3
			5.0	5.6	10.7±0.7	1.9±0.3
4	13	98.7844	0.5	6.3	37.5±1.3	5.1±0.6
			1.0	5.9	23.0±1.0	3.5±0.4
			2.5	5.5	13.5±0.8	2.5±0.3
			5.0	5.4	10.3±0.7	1.9±0.3
4	16	109.3027	0.5	6.4	25.4±1.2	11.2±0.8
			1.0	6.0	17.3±0.9	5.7±0.5
			2.5	5.7	9.3±0.7	5.0±0.5
			5.0	5.4	8.8±0.6	3.3±0.4
4	24	133.6050	0.5	6.6	18.2±1.1	37.8±0.9
			1.0	6.2	14.7±0.9	28.6±0.8
			2.5	5.9	9.1±0.7	20.8±0.6
			5.0	5.5	6.3±0.5	16.1±0.5
4	27	141.1610	0.5	6.6	15.3±1.0	54.1±1.1
			1.0	6.2	11.7±0.8	44.9±0.9
			2.5	5.9	7.4±0.6	31.7±0.7
			5.0	5.7	6.3±0.6	23.4±0.6

**Tabla III**

Resumen de datos de las trayectorias calculadas para la combinación OH ( $v'_i = 6, j'_i = 1$ ) + O<sub>2</sub> ( $v''_i, j''_i = 1$ )

$v'_i$	$v''_i$	$E_{vib/rot}$	$E_{tr}$	$b_{max}$	$\sigma^{\downarrow, <v''_r} \pm \Delta\sigma^{\downarrow, <v''_r}$	$\sigma^{[O]_{odd}} \pm \Delta\sigma^{[O]_{odd}}$
		kcal mol <sup>-1</sup>	kcal mol <sup>-1</sup>	Å	Å <sup>2</sup>	Å <sup>2</sup>
6	7	91.9114	0.5	6.1	53.2±1.3	1.6±0.3
			1.0	6.0	34.2±1.2	0.7±0.2
			2.5	6.0	24.0±1.0	0.6±0.2
			5.0	6.0	19.3±1.0	0.7±0.2
6	9	99.8845	0.5	6.4	47.7±1.4	2.9±0.4
			1.0	6.0	28.6±1.1	1.5±0.3
			2.5	5.8	18.5±0.9	1.2±0.3
			5.0	5.6	14.7±0.8	1.2±0.2
6	10	103.5749	0.5	7.0	44.4±1.6	4.4±0.6
			1.0	6.8	26.7±1.3	3.1±0.4
			2.5	6.7	16.7±1.0	2.6±0.4
			5.0	6.8	13.6±1.0	2.3±0.4
6	12	111.3142	0.5	6.5	40.1±1.4	10.0±0.8
			1.0	6.2	22.1±1.1	8.1±0.6
			2.5	5.7	15.2±0.8	3.6±0.4
			5.0	5.5	12.1±0.7	4.0±0.4
6	13	114.9762	0.5	6.3	32.7±1.2	14.9±0.7
			1.0	6.0	21.2±1.0	9.7±0.6
			2.5	5.6	13.3±0.8	7.2±0.6
			5.0	5.4	10.4±0.7	5.6±0.4
6	16	125.4945	0.5	6.5	17.7±1.0	29.2±0.9

			1.0	6.1	14.6±0.9	19.8±0.7
			2.5	6.0	9.1±0.7	12.7±0.6
			5.0	5.6	7.3±0.6	10.9±0.4
6	24	149.7968	0.5	6.6	9.0±0.8	70.9±1.3
			1.0	6.5	8.6±0.7	56.9±1.2
			2.5	6.1	4.9±0.5	42.1±1.0
			5.0	5.9	4.7±0.5	31.1±0.8
6	27	157.3528	0.5	6.4	7.9±0.7	85.7±1.4
			1.0	6.0	5.6±0.6	72.1±1.2
			2.5	5.8	3.9±0.4	50.7±1.0
			5.0	5.8	4.1±0.5	37.7±0.9

**Tabla IV**

Resumen de datos de las trayectorias calculadas para la combinación OH( $v'_i = 9, j'_i = 1$ ) + O<sub>2</sub>( $v''_i, j''_i = 1$ )

$v'_i$	$v''_i$	$E_{vib/rot}$ kcal mol <sup>-1</sup>	$E_{tr}$ kcal mol <sup>-1</sup>	$b_{max}$ Å	$\sigma^{\downarrow, <v''_i} \pm \Delta\sigma^{\downarrow, <v''_i}$	$\sigma^{[O]_{odd}} \pm \Delta\sigma^{[O]_{odd}}$
					Å <sup>2</sup>	Å <sup>2</sup>
9	7	112.2867	0.5	6.4	49.4±1.4	9.6±0.6
			1.0	6.0	37.1±1.2	5.8±0.4
			2.5	5.6	24.9±1.0	5.4±0.4
			5.0	5.4	18.2±0.8	3.9±0.3
9	9	120.2598	0.5	6.2	36.5±1.3	21.2±0.8
			1.0	6.0	25.4±1.1	14.7±0.7
			2.5	5.6	18.0±0.9	10.1±0.5
			5.0	5.5	13.9±0.8	8.6±0.4
9	10	124.1420	0.5	6.3	30.8±1.2	38.1±1.3
			1.0	5.9	20.7±1.0	27.3±1.1
			2.5	5.6	14.0±0.8	21.0±0.9
			5.0	5.4	11.7±0.7	16.2±0.8
9	12	131.6895	0.5	6.3	20.1±1.0	37.7±1.1
			1.0	5.9	15.8±0.9	26.1±0.9
			2.5	5.6	10.0±0.7	18.3±0.7
			5.0	5.4	7.8±0.6	16.3±0.6
9	13	135.3515	0.5	6.3	17.3±1.4	45.4±1.6
			1.0	6.0	11.1±1.1	32.1±1.4
			2.5	5.6	8.2±0.9	24.1±1.1
			5.0	5.3	6.6±0.7	19.9±0.9
9	16	145.8698	0.5	6.3	8.3±0.7	61.9±1.3
			1.0	6.0	7.7±0.6	50.8±1.1
			2.5	5.8	5.5±0.5	33.7±0.9
			5.0	5.7	4.0±0.4	27.7±0.8
9	24	170.1721	0.5	7.0	3.4±0.5	101.6±1.7
			1.0	6.6	2.9±0.4	85.3±1.5
			2.5	6.4	2.1±0.4	64.0±1.3
			5.0	6.4	1.8±0.3	50.7±1.2
9	27	177.7281	0.5	6.6	3.0±0.5	109.2±1.5
			1.0	6.2	1.9±0.3	94.9±1.3
			2.5	6.0	2.3±0.4	74.4±1.2
			5.0	5.8	1.5±0.2	59.5±1.1

**Tabla V**

Resumen de datos de las trayectorias calculadas para la combinación OH( $v'_i, j'_i = 1$ ) + O<sub>2</sub>( $v''_i < v''_r, j''_i = 1$ )

$v'_i$	$v''_i$	$E_{vib/rot}$ kcal mol <sup>-1</sup>	$E_{tr}$ kcal mol <sup>-1</sup>	$b_{max}$ Å	$\sigma^{\uparrow, >v''_i} \pm \Delta\sigma^{\uparrow, >v''_i}$	$\sigma^{[O]_{odd}} \pm \Delta\sigma^{[O]_{odd}}$
					Å <sup>2</sup>	Å <sup>2</sup>
4	6	71.6321	0.5	6.4	11.1±1.2	----
			1.0	5.9	7.2±0.9	----
			2.5	5.6	5.7±0.7	----
			5.0	5.5	6.2±0.8	----
6	6	87.8239	0.5	6.4	21.7±1.5	0.6±0.3
			1.0	6.0	14.8±1.2	0.7±0.3
			2.5	5.6	8.9±0.9	0.1±0.1
			5.0	5.4	8.0±0.8	0.2±0.2
9	2	91.2146	0.5	6.0	1.4±0.3	----
			1.0	5.3	0.8±0.2	----
			2.5	4.9	0.2±0.1	----
			5.0	4.8	0.5±0.1	----

9	4	99.8305	0.5	6.0	11.3±0.8	0.9±0.2
			1.0	5.3	7.9±0.6	0.5±0.1
			2.5	4.5	5.6±0.4	0.4±0.1
			5.0	4.4	4.7±0.4	0.8±0.1
9	6	108.1992	0.5	6.3	27.8±1.2	3.8±0.3
			1.0	5.9	18.1±0.9	3.5±0.3
			2.5	5.6	13.5±0.8	2.4±0.3
			5.0	5.4	11.1±0.7	2.0±0.2

**Tabla VI**

Valores numéricos de los coeficientes en las expresiones (26)-(27) para las funciones que describen la sección eficaz de desactivación .

j	a <sub>0j</sub>	a <sub>1j</sub>	a <sub>2j</sub>	a <sub>3j</sub>	a <sub>4j</sub>	a <sub>5j</sub>
0	4509.2	-18940.6	29723.9	-23161.6	9410.34	-1636.5
1	-334.747	1410.01	-2147.95	1560.37	-567.97	87.1339
2	7.4346	-31.9474	49.0231	-35.1382	12.2401	-1.73763
3	-0.0470762	0.209858	-0.328416	0.236834	-0.0815675	0.0111845
j	b <sub>0j</sub>	b <sub>1j</sub>	b <sub>2j</sub>	b <sub>3j</sub>	b <sub>4j</sub>	b <sub>5j</sub>
0	1713.76	-2546.64	-1664.03	5669.29	-4083.31	973.454
1	-140.35	242.457	-6.01073	-243.88	189.337	-45.502
2	3.5974	-6.79518	2.13002	3.4613	-3.06046	0.740294
3	-0.0291827	0.0601086	-0.0315941	-0.0111408	0.0152587	-0.00389661

**Tabla VII**

Valores numéricos de los coeficientes en las expresiones (26)-(27) para las funciones que describen la sección eficaz de activación

a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>	a <sub>5</sub>
-50.8334	-3851.44	21934.8	-42537.5	34745.7	-10231.8
b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>	b <sub>5</sub>
68.5234	-181.637	-211.067	1023.31	-1023.99	325.483

**Tabla VIII**

Valores numéricos de los coeficientes de las funciones que describen la sección eficaz de formación de oxígeno impar según las expresiones (28)-(30) (ver el texto para la definición de los parámetros involucrados). Los rangos señalados son: I)  $75.72 \leq (E_i^{OH} + E_i^{O_2}) / kcalmol^{-1} \leq 103.575$ ; II)  $103.575 \leq (E_i^{OH} + E_i^{O_2}) / kcalmol^{-1} \leq 120.26$ ; III)  $120.26 \leq (E_i^{OH} + E_i^{O_2}) / kcalmol^{-1} \leq 132.0$ ; IV)  $132.0 \leq (E_i^{OH} + E_i^{O_2}) / kcalmol^{-1} \leq 177.73$ .

Rango	c <sub>0</sub>	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	c <sub>3</sub>	c <sub>4</sub>
I	45.2176	-419.86	1391.39	-1971.28	1051.86
Rango	d <sub>0</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>
I	-7.9766	71.3975	-226.869	309.308	-151.458
Rango	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	ξ <sub>1</sub>	ξ <sub>2</sub>	E <sub>m</sub> /kcalmol <sup>-1</sup>
I	1.73498	2.89917	1.0	1.4	70.0
Rango	c <sub>0</sub>	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	c <sub>3</sub>	c <sub>4</sub>
II	12374.4	-37204.8	17968.7	32404.4	-25978.6
Rango	d <sub>0</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>
II	-1061.82	3398.47	-2366.55	-1702.35	1779.57
Rango	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	ξ <sub>1</sub>	ξ <sub>2</sub>	E <sub>m</sub> /kcalmol <sup>-1</sup>
II	1.73498	2.89917	1.1	1.05	70.0
Rango	c <sub>0</sub>	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	c <sub>3</sub>	c <sub>4</sub>
III	-197.781	4215.24	-26283.5	48442.3	31974.5
Rango	d <sub>0</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>
III	-482.835	10595.8	-74098.6	150538	89737.5
Rango	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	ξ <sub>1</sub>	ξ <sub>2</sub>	E <sub>m</sub> /kcalmol <sup>-1</sup>
III	0.0	0.0	1.0	1.0	111.0
Rango	c <sub>0</sub>	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	c <sub>3</sub>	c <sub>4</sub>
IV	25.1552	-191.141	1454.82	-2422.86	1263.6
Rango	d <sub>0</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>
IV	-15.6533	154.423	-403.56	423.856	28.6475
Rango	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	ξ <sub>1</sub>	ξ <sub>2</sub>	E <sub>m</sub> /kcalmol <sup>-1</sup>
IV	0.0	0.0	1.0	1.0	111.0

## Agradecimientos

Este trabajo tuvo soportes financieros parciales de la Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Portugal, 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. B. J. Finlayson-Pitts, T. E. Kleindients, M. J. Ezell and D. W. Toohey, *J. Chem. Phys.* 74, 4533 (1981).
2. H. Ohoyama, T. Kasai, Y. Yoshimura and H. Kuwata, *Chem. Phys. Lett.* 118, 263 (1985).
3. J. I. Steinfeld, S. M. Adler-Golden and J. W. Gallagher, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 16(4), 911 (1987).
4. D. Klenerman and I. W. M. Smith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 16, 911 (1987).
5. R. L. Miller, A. G. Suits, P. L. Houston, R. Toumi, J. A. Mack and A. M. Wodtke, *Science* 265, 1831 (1994).
6. A. J. C. Varandas and W. Wang, *Chem. Phys.* 215, 167 (1997).
7. W. Wang, R. González-Jonte and A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem.* 102, 6935 (1998).
8. A. J. C. Varandas, *Int. Rev. Phys. Chem.* 19, 199 (2000).
9. J. Geiser, S. M. Dylewski, J. A. Mueller, R. J. Wilson, R. Toumi and P. L. Houston, *J. Chem. Phys.* 112, 1279 (2000).
10. A. J. C. Varandas, *ChemPhysChem* 3, 101 (2002).
11. A. J. C. Anlauf, R. G. Macdonald and J. C. Polayani, *Chem. Phys. Lett.* 1, 619 (1968).
12. J. C. Polayani and J. J. Sloan, *Int. J. Chem. Kinet. Symp.* 1, 51 (1975).
13. L. F. Keyser, *J. Phys. Chem.* 83, 645 (1979).
14. M. A. A. Clyne and P. B. Monkhouse, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 73, 298 (1977).
15. L. F. Phillips and H. I. Schiff, *J. Chem. Phys.* 37, 1233 (1962).
16. J. H. Lee, J. V. Michael, W. A. Payne and L. F. Stief, *J. Chem. Phys.* 69, 350 (1978).
17. G. D. Greenblatt and J. R. Wiesenfeld, *J. Geophys. Res.* 87, 11145 (1982).
18. N. Washida, H. Akimoto and M. Okuda, *J. Chem. Phys.* 72, 5781 (1980).
19. B. J. Finlayson-Pitts and T. E. Kleindients, *J. Chem. Phys.* 70, 4804 (1979).
20. C. J. Howard and B. J. Finlayson-Pitts, *J. Chem. Phys.* 72, 3842 (1980).
21. A. P. Force and J. R. Wiesenfeld, *J. Chem. Phys.* 74, 1718 (1981).
22. D. Klenerman and I. W. M. Smith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 83, 229 (1987).
23. C. Zhurt, L. Züllicke and S. Y. Umansky, *Chem. Phys.* 105, 15 (1986).
24. C. Zhurt and L. Züllicke, *Chem. Phys. Lett.* 111, 408 (1984).
25. D. V. Shalashilin, S. Y. Umansky and Y. M. Gershenzon, *Chem. Phys.* 168, 315 (1992).
26. J. A. Dodd, S. P. Lipson and W. A. M. Blumberg, *J. Chem. Phys.* 95, 5752 (1991).
27. D. V. Shalashilin, A. V. Michtchenko, S. Umanskii and Y. M. Gershenzon, *J. Phys. Chem.* 99, 11627 (1995).
28. M. E. Summers, R. R. Conway, D. E. Siskind, M. H. Stevens, D. Offerman, M. Riese, P. Preusse, D. F. Stobel and J. M. Russell III, *Science* 277, 1967 (1997).
29. P. Crutzen, *Science* 277, 1951 (1997).
30. M. Natarajan and L. B. M. Callis, *Geophys. Res. Lett.* 16, 473 (1989).
31. M. A. J. Eluszkiewicz and Allen M. J. J., *Geophys. Res.* 98, 1069 (1993).
32. D. E. Siskind, B. J. Connor, R. S. E. E. E. Remsberg, J. J. Tsou and A. Parrish, *J. Geophys. Res.* 100, 11101 (1995).
33. K. W. Jucks, D. G. Johnson, K. V. Chance, W. A. Traub, R. J. Salawitch and R. A. Stachnik, *J. Geophys. Res.* 101, 28785 (1996).
34. 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).
35. L. Froidevaux, M. Allen, L. Y. J. Yung, *J. Geophys. Res.* 90, 12999 (1985).
36. M. Natarajan, L. B. M. Callis, R. E. Boughner, J. M. Russell III and J. D. Lambeth, *J. Geophys. Res.* 91, 1153 (1986).
37. L. B. M. Callis, M. Natarajan, R. E. Boughner, J. M. Russell III and J. D. Lambeth, *J. Geophys. Res.* 91, 1167 (1986).
38. C. H. Jackman, R. S. Stolarski and J. A. Kaye, *J. Geophys. Res.* 91, 1103 (1986).
39. J. M. Price, J. A. Mack, C. A. Rogaski and A. M. Wodtke, *Chem Phys.* 83, 175 (1993).
40. C. A. Rogaski, J. M. Price, J. A. Mack, and A. M. Wodtke, *Geophys. Res. Lett.* 20, 2885 (1993).
41. C. A. Rogaski, J. A. Mack, and A. M. Wodtke, *Faraday Discuss.* 100, 229 (1995).
42. Drabbels M., A. M. Wodtke, *J. Phys. Chem. A* 103, 7142 (1999).
43. J. D. Garrido, P. J. S. B. Caridade and A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem. A* 106, 5314 (2002).
44. J. D. Garrido, P. J. S. B. Caridade and A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem. A* 103, 4815 (1999).
45. P. J. S. B. Caridade, L. Zhang, J. D. Garrido and A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem. A* 105, 4395 (2001).
46. P. J. S. B. Caridade, Betancourt M., J. D. Garrido and A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem. A* 105, 7435 (2001).
47. J. A. Dodd, S. P. Lipson and W. A. M. Blumberg, *J. Chem. Phys.* 92, 3387 (1990).
48. J. A. Dodd, S. P. Lipson, D. J. Flanagan, W. A. M. Blumberg, J. C. Pearson and B. D. Green Jr., *Chem. Phys.* 94, 4301 (1991).
49. K. J. Rensberger, J. B. Jeffries and D. R. Crosley, *J. Chem. Phys.* 90, 2174 (1989).
50. A. D. Sappay and R. A. Copeland, *J. Chem. Phys.* 93, 5741 (1990).
51. B. R. Chalamala and R. A. Copeland, *J. Chem. Phys.* 99, 5807 (1993).
52. P. J. S. B. Caridade, J. Sabin, J. D. Garrido and A. J. C. Varandas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 4959 (2002).
53. A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem. A* 107, 3769 (2003).
54. A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem. A* 108, 758 (2004).
55. A. J. C. Varandas and H. G. Yu, *Mol. Phys.* 91, 301 (1997).
56. H. G. Yu and A. J. C. Varandas, *Chem. Phys. Lett.* 334, 173 (2001).
57. W. L. Hase, MERCURY: A general Monte Carlo classical trajectory computer program, QCPE#453. An update version is VENUS96: W. L. Hase, et. al., *QCPE Bull* 16, 43 (1996).
58. Y. Guerrero, J. D. Garrido, *Revista Cubana de Física* 22, No. 1, (2006).