



Estudio de la fotofragmentación de los sistemas moleculares NO-NO y CH₃⁺ empleando dinámica cuasiclásica

ENTIDAD EJECUTORA PRINCIPAL: Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Universidad de La Habana.

AUTORES: Jesús Rubayo Soneira¹, Maykel Márquez Mijares¹, Alberto Rodríguez Fernández¹, Olivia Borrell Grueiro¹, Ubaldo Baños Rodríguez²

Colaboradores: Alex Zanchet³, Luis Bañares⁴, Pedro Pajón Suárez¹, Ramón Hernández Lamonedá⁵, Alberto García Vela³

Filiación: ¹Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InSTEC), Universidad de La Habana. ²Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), Rio de Janeiro, RJ, Brasil. ³Instituto de Física Fundamental (CSIC), Madrid, España. ⁴Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España. ⁵Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, México

RESUMEN

Palabras clave

fotofragmentación; sistema molecular NO-NO; sistema molecular CH₃⁺; dinámica cuasiclásica

En el presente trabajo se estudia teóricamente la fotodisociación de sistemas moleculares complejos formados por 4 átomos: el dímero de monóxido de nitrógeno, NO-NO, y el radical de metilo, CH₃⁺. Dada la complejidad de los sistemas se emplearon dos superficies de energía potencial de dimensionalidad reducida que reproducen la dinámica de disociación del sistema, así como la relajación de una de las especies integrantes o el entrecruzamiento entre diferentes estados de excitación electrónica, respectivamente. Además, se usó la propagación de trayectorias cuasiclásicas a partir de diferentes estados iniciales, generados considerando la distribución cuántica de probabilidad o la distribución de Wigner. Para la propagación de las trayectorias cuasiclásicas se resolvieron las ecuaciones de Hamilton del sistema en cuestión. Para el caso del CH₃⁺ fue necesario el empleo del método de saltos entre superficies electrónicas con reducción de saltos (TSH-FS, del inglés *trajectory surface hopping with the fewest switches algorithm*). Los resultados obtenidos para los tiempos de vida media de los complejos reproducen una tendencia similar a las mediciones experimentales con los que se cuenta. Se logra hacer un estudio bastante completo de la fotodisociación del dímero de monóxido de nitrógeno, desde bajas hasta altas excitaciones. En el caso del radical de metilo se logra obtener el camino de disociación del sistema para 2 tipos de excitaciones a los estados de Rydberg principales que se aprecian en el sistema.

En un ambiente natural todo sistema interacciona constantemente con ondas electromagnéticas. Por tanto, ha sido primordial para la ciencia y la tecnología entender tal interrelación. Un interés intrínseco particular lo tiene el estudio de tales radiaciones sobre los sistemas moleculares. En estos pueden ser explorados aspectos fundamentales de la física-química, tales como la naturaleza de las fuerzas intra- e intermoleculares de los enlaces, las excitaciones electrónicas y vibracionales, o los productos de fragmentación molecular. En el presente trabajo se estudió la fotofragmentación del dímero de monóxido de nitrógeno (NO-NO) y del radical metilo (CH_3^+) mediante herramientas computacionales de simulación.

Se conoce que el NO se produce en el cuerpo humano y que participa en variados procesos del organismo, tales como la regulación de la presión sanguínea, el desarrollo del sistema nervioso central, la transmisión nerviosa, la activación de la respuesta inmunitaria, entre otros. En las plantas, por ejemplo, interviene en procesos importantes como el metabolismo, el desarrollo y la defensa. Por otra parte, el NO se produce durante la combustión de la gasolina, y forma finalmente parte del *smog*. Una vez en la atmósfera se desplaza a la estratosfera, donde participa en la degradación de la capa de ozono o en la formación de las lluvias ácidas.

El radical metilo (CH_3^+), por su parte, ha sido utilizado históricamente como un sistema de referencia para estudios fotoquímicos de grandes hidrocarburos de capa abierta y en la actualidad se emplea en áreas como la química interestelar y atmosférica. Además, forma parte de variados complejos moleculares con disímiles usos en la medicina, la agricultura o la industria.

El NO-NO y el CH_3^+ son complejos tetraatómicos y presentan configuraciones planas muy estables [1,2], aunque tienen características químico-físicas muy diferentes. Ello conduce a un tratamiento diferenciado no solo para su utilización práctica, sino también en el modo de exploración teórica. El NO-NO es un agregado de van der Waals (vdW) [1], donde dos monómeros de NO, suficientemente estables, interaccionan a través de un enlace débil y de largo alcance (enlace de vdW). Por otro lado, el CH_3^+ presenta interacciones más fuertes y, dada su geometría planar [2], existe una imposibilidad práctica de observar muchos estados excitados utilizando espectroscopía de un solo fotón. Sin embargo, gracias al empleo del método de ionización multifotónica mejorada por resonancia (REMPI, del inglés) se han estudiado los estados de Rydberg 3s, 3pz y 4pz [3-9].

En el presente trabajo se estudiaron la fotofragmentación del estado fundamental del NO-NO y de los estados excita-

dos de Rydberg 3s y 3pz del CH_3^+ . El empleo de superficies de energía potencial (PES, del inglés) de dimensionalidad reducida y de métodos cuasi-clásicos (híbridos entre la física clásica y la cuántica) han demostrado ser herramientas adecuadas y sencillas para el análisis de sistemas de esta complejidad geométrica y dinámica, sin perder claridad por esto en el entendimiento del fenómeno en cuestión.

En el NO-NO, específicamente, se estudió la predisociación vibracional [10,11]. En este fenómeno uno de los diátomos del compuesto es excitado vibracionalmente y la energía luego se redistribuye al resto de grados de libertad. Pasado un tiempo se disocia el compuesto rompiendo el enlace de vdW. La PES empleada, obtenida recientemente por métodos ab initio con una alta precisión [1], mantiene bloqueados los ángulos y el movimiento interno de uno de los monómeros con los parámetros de la configuración geométrica más estable. Por tanto, solo están permitidos el movimiento interno de uno de los monómeros, asociado con el enlace intramolecular, que será excitado vibracionalmente, y el movimiento entre los dos monómeros, asociado con el enlace intermolecular, que caracterizará la línea de disociación del sistema. La dinámica cuasiclásica se compone de un análisis estadístico de miles de configuraciones iniciales (coordenadas y momentos) que se propagan siguiendo la solución de las ecuaciones de Hamilton, con momento angular total nulo [10]. Para la generación de condiciones iniciales se utilizaron dos procedimientos estocásticos frecuentes: (i) la elección de las coordenadas se determina a partir de la función de distribución cuántica [10], mientras que el momento conjugado correspondiente es evaluado de forma clásica manteniendo invariante la energía del estado cuántico excitado y según el principio de Frank-Condon, y (ii) tanto las coordenadas como los momentos son "sopesados" en el espacio de fase empleando la distribución de Wigner [11,12], la cual correlaciona los estados entre los que ocurre la transición fotónica de excitación.

La predisociación de los estados 3s y 3pz del CH_3^+ ha sido objeto de varios estudios [5-9], se cuenta con escasos trabajos teóricos [13-14] y quedan aún múltiples incógnitas relacionadas con este proceso. Un interés particular en este sistema corresponde al número de cruzamientos entre diferentes estados electrónicos que posee en las mediaciones de las mencionadas excitaciones de Rydberg. En este sentido, la PES empleada [8,9] para este estudio [15,16] reproduce las diferentes excitaciones electrónicas del sistema, tanto de Rydberg como de Valencia, y sus cruzamientos para una única coordenada de disociación que, dada la simetría del complejo, resulta idéntica para las tres posibilidades existentes. El resto de grados de libertad fueron

bloqueados en condiciones óptimas de equilibrio para la simetría dada, según el estado de disociación del complejo.

Las condiciones iniciales son obtenidas para las diferentes excitaciones electrónicas 3s y 3p z siguiendo el procedimiento (i) que fue empleado en el NO-NO, apoyado en la distribución de probabilidad cuántica. Para la dinámica se hizo necesario aplicar la aproximación cuasiclásica conocida como trayectoria con saltos entre superficies (TSH, del inglés) empleando un algoritmo de reducción de saltos (FS, del inglés). En esta, el movimiento se describe clásicamente para cada instante de tiempo según las ecuaciones de Hamilton sobre una única PES adiabática, de las múltiples existentes. A medida que se propaga la trayectoria se evalúa la posibilidad de ocurrencia de transiciones entre estados electrónicos. Esta probabilidad es significativamente superior en las zonas donde existe un fuerte acoplamiento entre los estados [15,16].

Los resultados más importantes del trabajo radican en haber estudiado, a partir de una serie de códigos propios, la fotofragmentación de los complejos NO-NO [10,11] y CH_3^+ [15,16]. Hasta el momento, estos son sistemas con un número reducido de estudios teóricos y, por tanto, existe muy poca información de la dinámica interna de estos compuestos. En el NO-NO es apreciado en todo momento un comportamiento exponencial en las curvas de supervivencia [10], además de ser evidenciada la existencia de mecanismos de redistribución de la energía vibracional intramolecular (IVR, del inglés) dado por una meseta al comienzo de cada curva. La dinámica de disociación está dominada por la pérdida de un cuanto vibracional [10] y, a medida que son mayores las excitaciones, se reduce el tiempo de vida medio [10,11]. Esto coincide con la tendencia observada en diferentes experimentos.

Por otra parte, las distribuciones seleccionadas para generar las condiciones iniciales no provocan alteraciones considerables en los resultados obtenidos, mientras que un incremento en el número de trayectorias, unido a la ampliación de la distancia de disociación, provoca variaciones apreciables en los tiempos de vida medios de los estados de excitaciones más débiles [11] (Fig. 1).

Las curvas de supervivencia en el CH_3^+ también presentan un comportamiento exponencial [15]. A pesar de que las excitaciones vibracionales para una curva monodimensional no tienen una coincidencia práctica con las excitaciones experimentales, los resultados obtenidos [15,16] reproducen una tendencia similar a los experimentos.

También son obtenidos los diferentes caminos de disociación del sistema para cada una de las excitaciones a los estados de Rydberg 3s y 3pz, así como la preferencia de

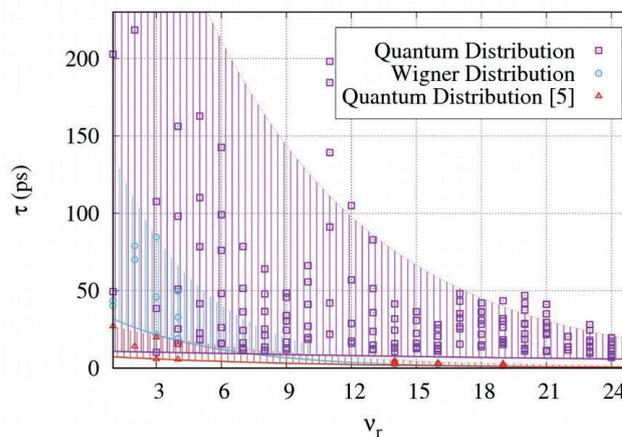


Fig. 1. Tiempos de vida medios del NO-NO vs. las excitaciones interatómicas (ν_r) de uno de los monómeros. El incremento de las excitaciones intramoleculares (ν_r) (en vertical) provoca un decrecimiento del tiempo de vida medio.

estados finales después de la fragmentación. Para las excitaciones exploradas en el estado 3s un solo estado final es probable, CH_2 (1^1A_1), independiente de algunas variaciones en el camino seguido (Fig. 2). Para las excitaciones más bajas del estado 3pz el sistema encuentra, con preferencia cercana al 30 %, dos caminos (DP-4 y DP-5, Fig. 3) que relacionan cruzamientos entre los estados de Rydberg 3p z, 3pxy, 3s y los de valencia A_1 y B_1 . Este aspecto cambia a otros caminos o cruzamientos al incrementar la energía de excitación. Por otra parte, el estado final de la fragmentación (CH_2) se distribuye con preferencia variable de pocas unidades porcentuales a los estados CH_2 (1^1B_1) y CH_2 (2^1A_1), cubriendo entre los dos casi el 80 %.

En conclusión, fue estudiada la fotofragmentación del NO-NO [10,11] y del CH_3^+ [15,16], y se amplió el conocimiento teórico sobre estos. Se obtuvieron los tiempos de vida media para diferentes estados de excitación de los dos sistemas de interés, así como los estados finales y sus propiedades. En el NO-NO se demostró que la forma de seleccionar las condiciones iniciales no afecta considerablemente el resultado final, aunque la variación de otros parámetros pueden intervenir en los observables alcanzados.

Las metodologías empleadas demostraron ser eficientes para este estudio y permitieron explicar algunos procesos internos. La tendencia teórica encontrada resultó similar a los experimentos. Es recomendable estudiar mejor los estados menos excitados del NO-NO, para lo cual será necesario ampliar los tiempos de exploración o, bajo la misma metodología, trabajar con una PES que tenga más grados de libertad.

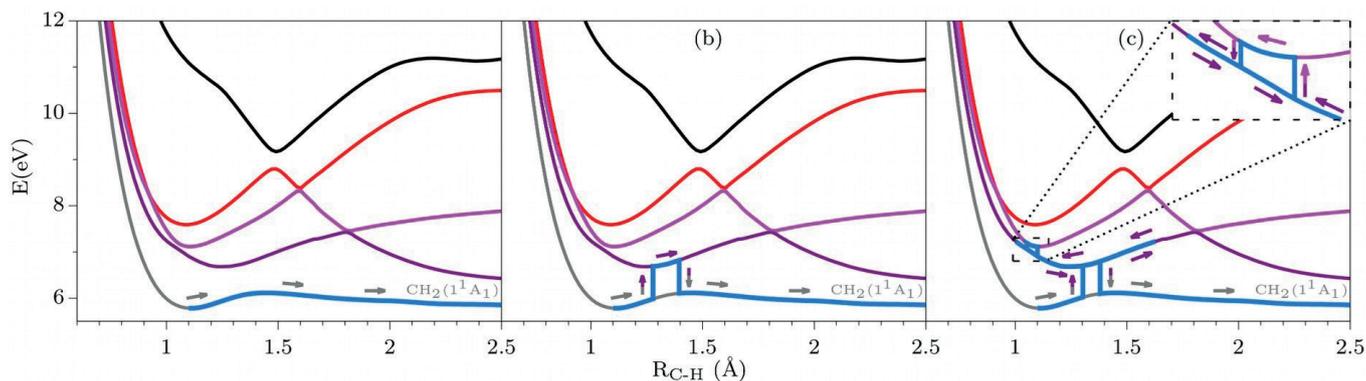


Fig. 2. Evolución de algunas trayectorias sobre los caminos de disociación (línea azul) para el estado de Rydberg 3s. Las flechas de un color representan la dirección y las de colores mezclados los saltos entre curvas. Solo las trayectorias correspondientes a niveles vibracionales (a) $v \geq 0$ (b) $v \geq 1$ y (c) $v \geq 3$ pueden seguir la ruta de disociación correspondiente.

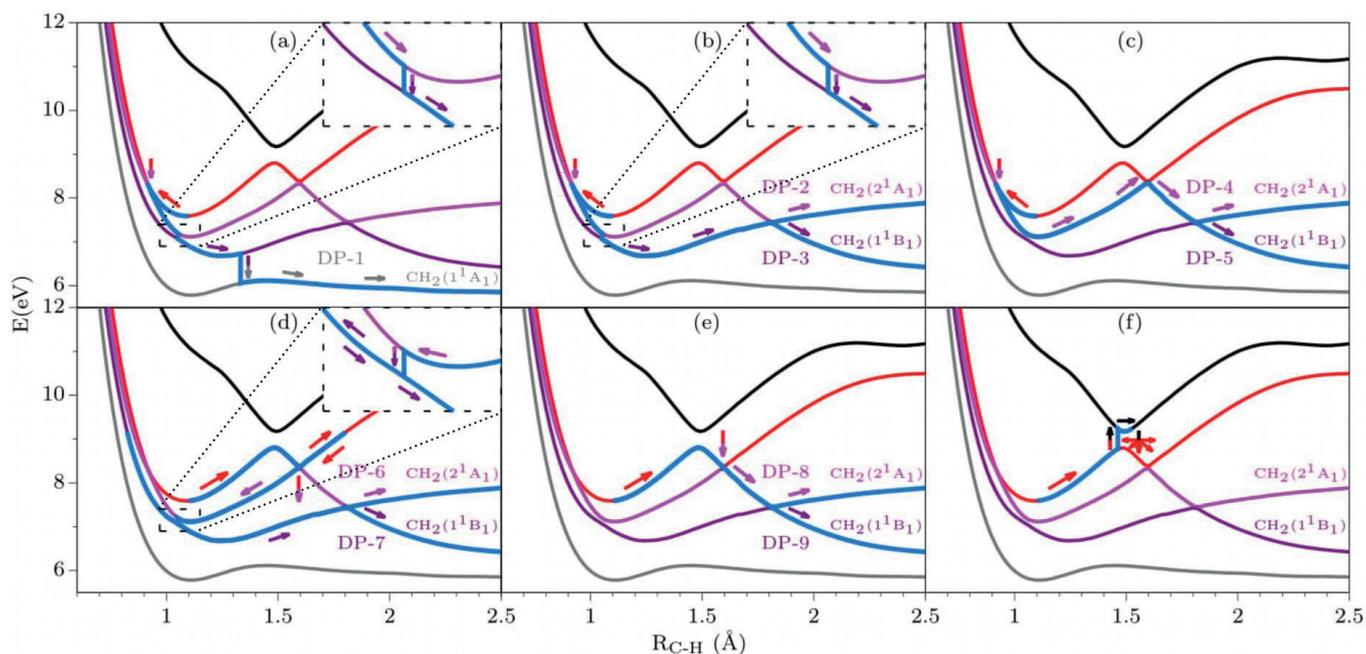


Fig. 3. Similar a la figura 2, pero para el estado de Rydberg 3pz. Solo las trayectorias correspondientes a los niveles $v \geq 0$ (a,b,c), $v \geq 3$ (d,e) y $v \geq 5$ (f) pueden seguir el camino de disociación correspondiente. Después de alcanzar la región cercana a 1,81 Å, es posible la ocurrencia de una transición entre superficies. Dependiendo de esto el canal de disociación final puede ser $\text{CH}_2(1^1A_1)$ o $\text{CH}_2(1^1B_1)$. Este comportamiento está representado por una bifurcación en las trayectorias mostradas en (b), (c), (d) y (e).

En el CH_3^+ puede explorarse en el futuro los efectos isotópicos (por ejemplo, con deuterio), otras excitaciones como la 4p_z, además de trabajar con una superficie de más grados de libertad.

Referencias bibliográficas

- [1] P. Pajón-Suárez, J. Rubayo-Soneira, y R. Hernández-Lamoneda. *J. Phys. Chem. A*, 115 (2011) 2892.
- [2] G. Herzberg, *Proc. R. Soc.*, 262 (1961) 291.
- [3] J. W. Hudgens, T. G. Di-Guisepe, M. C. Lin, *J. Chem. Phys.*, 79 (1983) 571.
- [4] B. Martínez-Haya, I. Zapater, P. Quintana, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 311 (1999) 159.
- [5] J. Zhou, J. J. Lin, W. Shiu, S. C. Pu, K. Liu, *J. Chem. Phys.*, 119 (2003) 2538.
- [6] W. Zhang, V. Kawamata, A. J. Merer, K. Liu, *J. Phys. Chem.*, 113 (2009) 13133.

- [7] G. Gitzinger, M. E. Corrales, V. Lorient, et al., *J. Chem. Phys.*, 132 (2010) 234313.
- [8] G. Balerdi, J. Woodhouse, A. Zanchet, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 (2016) 110.
- [9] S. Marggi-Poullain, D. V. Chicharro, A. Zanchet, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 (2016) 17054.
- [10] O. Borrell-Grueiro, M. Márquez-Mijares, P. Pajón-Suárez, et al., *Chem. Phys. Lett.*, 563 (2013) 20.
- [11] O. Borrell-Grueiro, U. Baños-Rodríguez, M. Márquez-Mijares, y J. Rubayo-Soneira, *Eur. Phys. J. D*, 72 (2018) 121.
- [12] E. Wigner. *Phys. Rev.*, 40 (1932) 749.
- [13] H. T. Yu, A. Sevin, E. Kassab, E. M. Evleth, *J. Chem. Phys.*, 80 (1984) 2049.
- [14] P. Botschwina, E. Schick, M. Horn, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 9215.
- [15] A. Rodríguez-Fernández, M. Márquez-Mijares, J. Rubayo-Soneira, et al., *Rev. Cub. Fís.*, 34 (2017) 41.
- [16] A. Rodríguez-Fernández, M. Márquez-Mijares, J. Rubayo-Soneira, et al., *Chem. Phys. Lett.* 712 (2018) 171.

AUTOR PARA LA CORRESPONDENCIA

Maykel Márquez Mijares. Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InSTEC), Universidad de La Habana. Ave. Salvador Allende No 1110, Plaza de la Revolución, La Habana 10400, Cuba. Correo electrónico: mmarquez@instec.cu