

# ESTUDIO DE LA REACCIÓN $Si(^3P) + OH(X^2\Pi) \rightarrow SiO(X^1\Sigma^+) + H(^2S)$ MEDIANTE EL MÉTODO DEL POTENCIAL PROMEDIO DEL ESPACIO DE FASE (MPPST)

MEAN POTENTIAL PHASE SPACE THEORY STUDY OF THE  $Si(^3P) + OH(X^2\Pi) \rightarrow SiO(X^1\Sigma^+) + H(^2S)$  REACTION

R. L. PANADÉS-BARRUETA<sup>a</sup>, J. RUBAYO-SONEIRA<sup>a</sup>, M. MONNERVILLE<sup>b</sup>, P. LARREGARAY<sup>c</sup>, F. DAYOU<sup>d</sup> Y A. RIVERO-SANTAMARÍA<sup>ab†</sup>

a) Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Habana AP 6163, Cuba; arivero3122@gmail.com<sup>†</sup>

b) Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, UMR 8523 du CNRS, Centre d'Études et de Recherches Lasers et Applications, Université Lille 1, Bât. P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

c) Institut des Sciences Moléculaires, Université Bordeaux 1, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

d) Laboratoire d'Étude du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique, UMR 8112 du CNRS, Observatoire de Paris-Meudon, Université Pierre et Marie Curie, 92195 Meudon Cedex, France

† autor para la correspondencia

Recibido 22/7/2016; Aceptado 31/10/2016

La molécula de  $SiO$  tiene un papel fundamental en el desarrollo de las investigaciones sobre la química del medio interestelar (MI). Los modelos actuales [1–3] establecen la reacción  $Si(^3P) + OH(X^2\Pi) \rightarrow SiO(X^1\Sigma^+) + H(^2S)$  como una de sus fuentes principales en las zonas de gran actividad del MI, sin embargo no existen datos experimentales para la misma y su estudio teórico puede resultar complicado debido a las características de la superficie de energía potencial del sistema. En el presente trabajo se obtienen los observables: sección eficaz integral (SEI), constante de velocidad térmica ( $k(T)$ ) y distribuciones ro-vibracionales mediante el Método del Potencial Promedio del Espacio de Fase (MPPST) [4] en sus dos variantes. La SEI (y consecuentemente los otros observables) dependen de la forma en que se ajusta el potencial en ambos canales. Por esta razón, dicho proceso de ajuste fue mejorado utilizando una metodología novedosa (a2-MPPST) propuesta por nuestro grupo de trabajo. Los resultados obtenidos de esta forma muestran mayor concordancia con los reportados en la literatura (QCT [5, 6]). La utilización de métodos estadísticos como el MPPST, ampliados con esta propuesta, puede resultar una valiosa primera aproximación a la dinámica de las colisiones triatómicas.

The  $SiO$  molecule is the most widespread silicon-bearing molecule in the interstellar medium. Its largest abundances are found in regions of star formation, whereas its abundance is very low in quiescent cold dark clouds. The major source of  $SiO$  in the “shock” regions of the interstellar medium is the reaction  $Si(^3P) + OH(X^2\Pi) \rightarrow SiO(X^1\Sigma^+) + H(^2S)$ , however there is not experimental data available for it. Here we show and compare with quasi-classical trajectory method (QCT), the results of Mean Potential Phase Space Theory (MPPST) calculations of integral cross section (ICS), thermal rate constant ( $k(T)$ ) and ro-vibrational distributions, using the numerical approach (n-MPPST) and the analytical ones: the traditional framework (a1-MPPST) and a new feature suggested by our group (a2-MPPST). The ICS (and consequently the other observables) values depend strongly on the fitted potential in both reaction channels, so in order to develop more precise calculations we divided the fit process in two main regions depending on the collision energy. The obtained ICS values shows that the a2-MPPST has a greater agreement than a1-MPST and n-MPPST with QCT. We expect that subsequent refinements of MPPST like the showed on this work could lead to an alternative to more sophisticated and expensive calculations, and also be a valuable first approach to the triatomic collisions dynamics.

PACS: Molecular dynamics calculations in atomic and molecular physics, 31.15.xv, Molecular interactions in astrophysics, 95.30.Ft, Chemical kinetics, 82.20.-w

## I. INTRODUCCIÓN

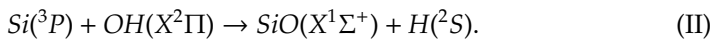
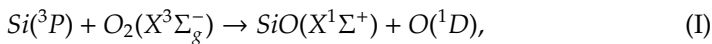
La química del silicio en el medio interestelar (MI) fue descrita por vez primera a finales del siglo pasado, en los trabajos de Solomon y Klemperer [7], Turner y Delgarno [8], y Millar [9]. A partir de estos descubrimientos, fueron propuestos diversos modelos [1–3] para explicar y describir el comportamiento de sus principales compuestos en estas regiones [10]. Entre ellos, el más ampliamente distribuido es el monóxido de silicio  $SiO$ , el cual fue descubierto en 1971 mediante la observación de las líneas rotacionales presentes en su estado vibracional base [11]. La acumulación de esta molécula en el MI es el resultado de la erosión de los granos de polvo interestelares compuestos de silicatos

por la acción de las ondas de choque [12, 13]. Resulta notable que su abundancia varía hasta en seis ordenes de magnitud dependiendo de las condiciones físicas del medio [2, 14], razón por la cual puede considerarse un trazador natural de la actividad presente en determinadas regiones interestelares, como lo evidencia su utilización en investigaciones muy recientes [15, 16].

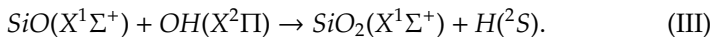
En numerosas observaciones realizadas en regiones frías y calientes del MI solo se ha detectado  $SiO$  en zonas donde la temperatura cinética sobrepasa los 30 K. Los modelos astrofísicos establecidos proponen que la abundancia del  $SiO$  depende de la temperatura según la ley  $e^{-\frac{E_{10}}{T}}$ , donde  $E_{10} = 111$  K es la diferencia energética entre los dos primeros niveles

de estructura fina del estado base del silicio [1].

El modelo aceptado actualmente considera que el  $SiO$  se produce mediante la erosión del silicio presente en los granos de polvo interestelares por la acción de las ondas de choque y su posterior reacción con las moléculas presentes en el MI. Para explicar su formación se han propuesto dos reacciones fundamentales, ambas exotérmicas [13, 17]



La concentración de  $SiO$  puede verse limitada por la reacción colateral [13]



La constante de velocidad experimental solo ha sido determinada para la reacción (I) y los estudios cinéticos de la misma muestran que constituye una fuente rápida de  $SiO$  en el intervalo de temperaturas del MI [17, 18]. Sin embargo, observaciones recientes muestran abundancias muy bajas de  $O_2$  molecular en las zonas de gran actividad del MI [19], fenómeno conocido como “problema de dióxígeno interestelar” y que probablemente es causado por la gran reactividad de esta molécula. En contraste, el radical hidroxilo ha sido observado con mayores concentraciones en las mencionadas regiones “calientes” o de actividad elevada [20], por lo que se supone que la reacción (II) sea la principal fuente de monóxido de silicio en estas zonas.

Las publicaciones científicas existentes describen la colisión (I) a partir de resultados experimentales y teóricos [17, 21, 22], mostrando que es un sistema altamente reactivo y exotérmico ( $-0.93$  eV), cuyo comportamiento estadístico es dependiente de la energía de colisión. La sección eficaz integral obtenida muestra un decrecimiento monótono con el aumento de la energía de colisión, lo cual representa el comportamiento típico de las denominadas reacciones sin barrera. La probabilidad de reacción reportada es prácticamente constante en el intervalo de energías estudiadas ( $0.05 - 0.6$  eV), lo cual indica una contribución a la reactividad de casi la totalidad de configuraciones moleculares hasta un valor máximo del momento angular total ( $J_{max}$ ). Los valores de constante de velocidad térmica teóricos fueron corroborados por los experimentales, presentando un máximo entre  $3 \times 10^{-10} - 4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [18].

La colisión (II) ha sido descrita [5, 6] solo por trabajos teóricos, existiendo únicamente un resultado experimental indirecto de constante de velocidad térmica, reportado para el intervalo de temperaturas de  $2470 - 3125$  K en un artículo dedicado al estudio de la colisión  $Si + N_2O$  [23]. El sistema es exotérmico ( $-3.6$  eV) y posee 12 estados electrónicos posibles. La sección eficaz integral determinada computacionalmente muestra una débil dependencia con la excitación rotacional inicial del diátomo, evidenciando un comportamiento típico de reacción sin barrera. La constante de velocidad térmica teórica fue reportada en el intervalo de  $10 - 1000$  K, cuando el acoplamiento espín-órbita de los reaccionantes se toma en consideración, la constante de velocidad total presenta un máximo de  $4.34 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  a  $20$  K [6].

La escasez de datos cinéticos experimentales enfocados en la reacción (II) está estrechamente relacionada con la dificultad de colisionar radicales a bajas temperaturas en los laboratorios terrestres [24]. En adición, los estudios teóricos sobre la dinámica de este proceso resultan complicados debido a las características de la superficie de energía potencial (SEP) del sistema [25]. En los últimos años han sido publicados diversos trabajos teóricos sobre colisiones entre átomos de capa abierta (C, N, O, S) y el radical hidroxilo [26–30], los cuales permiten esclarecer los mecanismos mediante los cuales proceden este tipo de reacciones. Estos hechos representan un gran incentivo al desarrollo de investigaciones como la presente, que constituyen una valiosa primera aproximación a la dinámica de sistemas poco estudiados como el (II), contribuyendo además a generalizar el estudio de las colisiones triatómicas.

El primer trabajo teórico sobre el sistema (II) fue realizado por Rivero *et al.* [5, 6] en el año 2014. En el mismo se desarrolla un análisis exhaustivo de la dinámica de la colisión  $Si + OH$  utilizando diversas metodologías, entre ellas el Método de las Trayectorias Cuasi-Clásicas (QCT por sus siglas en inglés), métodos cuánticos dependientes del tiempo (TDWP por sus siglas en inglés) y el **Método del Potencial Promedio del Espacio de Fase** (MPPST por sus siglas en inglés) [4]. Este último método ha mostrado grandes beneficios computacionales y una descripción cualitativa adecuada del sistema, sin embargo, su aplicación se ha visto limitada solo a la variante analítica tradicional del mismo (a1-MPPST). Los argumentos anteriores constituyen la principal motivación del presente trabajo, en el cual se extiende el estudio del sistema de interés con el citado método utilizando una variante numérica (n-MPPST) y una novedosa variante analítica propuesta por nuestro grupo de trabajo (a2-MPPST). Como bases fundamentales de estas investigaciones se halla el cálculo *ab-initio* sobre el sistema de tres átomos  $Si-O-H$  realizado por Dayou [25] y un profundo estudio del comportamiento electrónico de dicho sistema en la región asintótica del potencial [31], los cuales permitieron el desarrollo de la SEP utilizada en la determinación de los observables deseados con cada uno de los métodos.

## II. MPPST

La dinámica de interacción de sistemas gaseosos fue estudiada en sus inicios mediante la **Teoría del Estado de Transición** (TST) [32]; teoría esencialmente clásica cuya asunción principal es que el “paso” a través del estado de transición (de reaccionantes a productos o viceversa) es un “momento de decisión” para la reacción, pues en este punto se hace imposible el retorno al estado inicial. El estado de transición en la teoría clásica puede visualizarse como una “superficie divisora” que separa las regiones de reaccionantes y productos en el espacio de configuración (más general, del espacio de fase). Con la obtención cada vez mayor de datos experimentales [24], surgieron evidencias que indican insuficiencias en la TST para describir la cinética de sistemas gaseosos. Su utilización actual está limitada a definir un estado de transición que presente un acuerdo

razonable con el resultado experimental.

Para sistemas del tipo  $A + BC \rightarrow AB + C$  que proceden sin barrera energética se desarrolló una alternativa [33, 34] que posibilita una mayor concordancia entre teoría y experimento: la **Teoría del Espacio de Fase (PST)**. En la PST la sección eficaz integral de formación del complejo activado es estimada mediante el modelo clásico de captura de Langevin [35]. La probabilidad de formación de los productos a partir del complejo intermediario es proporcional a la fracción de espacio de fase disponible a estos, dividida por el espacio de fase total, en consistencia con las leyes de conservación de la energía y el momento angular total. Se asume además una distribución microcanónica de los estados del espacio de fase del complejo. Los movimientos vibratorios internos y las penetraciones por efecto túnel a la barrera potencial pueden ser cuantizadas artificialmente, en aras de obtener observables más precisos.

Por otra parte, un factor muy influyente en el desarrollo de los estudios dinámicos (y de modelación computacional en general) es la gestión de los recursos de cómputo. La utilización de métodos estadísticos alternativos a las costosas aproximaciones cuasi-clásicas y cuánticas, ha sido potenciada en aras de lograr una adecuada eficiencia computacional sin sacrificar la calidad de los resultados obtenidos, o sea, logrando una correcta integración de las características topológicas de cada SEP. Es por esta razón que fue implementada una variante de la PST conocida como MPPST [4], la cual se fundamenta en la utilización de potenciales promediados con respecto a los ángulos de Jacobi. Sus generalidades serán discutidas a continuación.

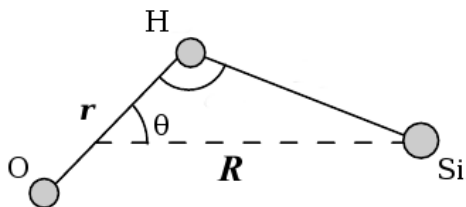


Figura 1. Sistema de coordenadas de Jacobi para el estudio de la colisión  $Si + OH$ .

En el canal de entrada (reaccionantes) la energía potencial total está dada por

$$U(R, r, \theta) = u(r) + V(R, r_e, \theta), \quad (1)$$

donde  $R$ ,  $r$  y  $\theta$  son las coordenadas de Jacobi (ver Figura 1),  $u(r)$  es el potencial del diátomo inicial aislado con la distancia de equilibrio  $r_e$  y  $V(R, r_e, \theta)$  es el potencial de interacción entre el átomo y el diátomo iniciales. En la reacción  $Si + OH \rightarrow SiO + H$ , la forma de la SEP evidencia una débil dependencia angular, esto significa que, debido a la orientación aleatoria del diátomo con respecto al átomo, la dinámica del canal de entrada pueda ser descrita por

$$U(R, r, \theta) \approx u(r) + \bar{V}(R), \quad (2)$$

<sup>1</sup>También conocida como región asintótica. Según Larregaray *et col.* [4], para los valores de energía de colisión usuales en los experimentos de flujos cruzados, la captura tiene lugar para distancias entre los reaccionantes mayores que  $2 - 3 \text{ \AA}$ .

donde

$$\bar{V}(R) = \frac{1}{2} \int_0^\pi V(R, r_e, \theta) \sin \theta d\theta, \quad (3)$$

es el promedio angular del potencial  $V(R, r_e, \theta)$ . Estos razonamientos pueden ser extendidos también (si la forma de la SEP lo permite) al canal de salida (productos). En este punto, la modelación de la reacción utilizando el MPPST puede abordarse mediante dos variantes fundamentales:

- Numérica (n-MPPST), donde se realiza un ajuste por *spline cúbico* de los valores de  $\bar{V}(R)$
- Analítica (a-MPPST), donde se realiza un ajuste de la forma  $\bar{V}(R) \approx -\frac{C_6}{R^6}$

La variante numérica del método no ha sido empleada aún en trabajos publicados. La variante analítica tradicional (por convenio denominada a1-MPPST en el presente trabajo), en la cual se realiza el ajuste del potencial promediado  $\bar{V}(R)$  en toda la *región de largo alcance*<sup>1</sup> y se procede luego según el método MPPST, ha sido empleada para el estudio de las reacciones de colisión [5, 36] mostrando mejores acuerdos con los métodos cuánticos que el método PST. A partir de estos hechos y conociendo que el valor de los observables deseados depende de la calidad del ajuste del potencial promedio, uno de los principales objetivos de nuestro trabajo fue establecer una metodología que garantizara el mejor ajuste posible, dependiendo de las condiciones en que transcurre la reacción. En consecuencia, una nueva variante del método (denominada a2-MPPST) que satisface los requerimientos anteriormente mencionados fue desarrollada en esta investigación.

### II.1. La aproximación a2-MPPST

En las colisiones moleculares, si se considera que en el momento inicial los reaccionantes se encuentran muy distantes, la energía total  $E_t$  puede expresarse como [37]

$$E_t = E_c = K_c + U_{ef}(R, r), \quad (4)$$

donde  $K_c$  es la energía cinética y  $U_{ef}(R, r)$  el potencial efectivo en el canal de entrada

$$U_{ef}(R, r) = u(r) + \bar{V}(R) + \frac{E_c b^2}{R^2}, \quad (5)$$

El tercer sumando del miembro derecho representa la energía centrífuga. La misma es función del parámetro de impacto  $b$  y de la energía de colisión  $E_c$ , originándose por la rotación mutua de las especies que colisionan a medida que la distancia  $R$  entre ellas disminuye. Esta energía actúa como una barrera en el proceso de acercamiento del átomo al diátomo, la cual compite con el potencial atractivo  $\bar{V}(R)$ .

Según el modelo de captura de Langevin [35], el máximo del potencial efectivo ocurre a un  $R_{max}$  tal que todas las moléculas que lo sobrepasan pueden entrar en la región de las fuerzas químicas, o en otras palabras, reaccionar.

Aplicando la condición de máximo de una función a la expresión (5), tomando el potencial promediado como

$$\bar{V}(R) = -\frac{C_6}{R^6}, \quad (6)$$

se tiene que

$$\frac{\partial U_{ef}(R, r)}{\partial R} = \frac{du(r)}{dR} - C_6 \frac{d(R^{-6})}{dR} + E_c b^2 \frac{d(R^{-2})}{dR}. \quad (7)$$

Luego de determinar las derivadas, conociendo que debido a la independencia de  $R$  y  $r$  la primera de ellas es nula, tenemos que

$$\frac{\partial U_{ef}(R, r)}{\partial R} = \frac{6C_6}{R^7} - \frac{2E_c b^2}{R^3}. \quad (8)$$

De acuerdo con la condición necesaria para la existencia de extremos en las funciones (máximo en nuestro caso), obtenemos la expresión

$$\left. \frac{\partial U_{ef}(R, r)}{\partial R} \right|_{R=R_{max}} = \frac{6C_6}{R_{max}^7} - \frac{2E_c b^2}{R_{max}^3} = 0, \quad (9)$$

resolviendo la ecuación anterior podemos determinar  $R_{max}$

$$R_{max}^4 = \frac{3C_6}{E_c b^2}. \quad (10)$$

La reacción química se verifica si las moléculas pueden alcanzar la distancia mutua  $R = R_{max}$  con al menos cierta energía cinética remanente [37], esto es

$$K_c = E_c - U_{ef}(R, r) = E_c - u(r) - \bar{V}(R) - \frac{E_c b^2}{R^2} \geq 0. \quad (11)$$

Reajustando la expresión anterior y sustituyendo el potencial según (6), se tiene

$$K_c + u(r) = E_c + \frac{C_6}{R^6} - \frac{E_c b^2}{R^2} \geq 0, \quad (12)$$

puede notarse que el miembro derecho siempre decrece con el aumento de  $b$ , luego, debe existir un  $b_{max}$  límite con el que se obtiene la igualdad en (12) una vez alcanzado  $R_{max}$

$$K_c + u(r) = E_c + \frac{C_6}{R_{max}^6} - \frac{E_c b_{max}^2}{R_{max}^2} = 0. \quad (13)$$

Resolviendo la ecuación anterior puede obtenerse el valor de  $b_{max}$

$$b_{max}^2 = R_{max}^2 + \frac{C_6}{E_c R_{max}^4}, \quad (14)$$

<sup>2</sup>El término *estado a estado* hace referencia a la evolución del sistema desde un "estado cuántico" específico de los reaccionantes (traslación, rotación, vibración y estado electrónico) a un "estado cuántico" específico de los productos.

Combinando la anterior ecuación con (10) evaluada en  $b = b_{max}$  encontramos la dependencia de  $R_{max}$  con  $C_6$  y la energía de colisión

$$R_{max} = \left( \frac{2C_6}{E_c} \right)^{\frac{1}{6}}. \quad (15)$$

Sustituyendo esta expresión en (6) se obtiene el valor del potencial atractivo en  $R_{max}$  cuando  $b = b_{max}$

$$\bar{V}(R_{max}) = -\frac{E_c}{2}. \quad (16)$$

Esta importante condición establece que el valor del potencial atractivo en la región donde ocurre la captura es la mitad de la energía de colisión. En el marco del MPPST es de vital importancia que el ajuste del potencial promediado angularmente en esta región sea muy preciso, pues el valor de  $C_6$  obtenido determinará el valor del momento angular total  $J_{max}$  según (21) y este a su vez, el valor de las secciones eficaces diferenciales e integrales y la constante de velocidad térmica. Por esta razón en a2-MPPST el ajuste del potencial se divide en regiones que dependen de  $E_c$ . Luego de esta modificación es esperada una mejora en la calidad de los resultados obtenidos con respecto a a1-MPPST, además de tiempos de ejecución mucho menores que los de n-MPPST. A continuación será descrita la forma de obtención de los observables de interés para el sistema  $Si + OH(v = 0, j = 0) \rightarrow SiO + H$  según a2-MPPST.

## II.2. Sección eficaz integral

La Sección Eficaz Diferencial (SED) *estado a estado*<sup>2</sup> es la base para la determinación de los demás observables y en el canal de salida puede calcularse como [34]

$$\frac{d\sigma(v', j', \phi', E_c)}{d\omega} = \frac{1}{2\mu E_c \sin \phi'} \times \int_0^{J_{max}} P_{cap}(E_c, J) P_P(v', j', \phi', E', J) J dJ, \quad (17)$$

donde  $E_c$  es la energía de colisión,  $v'$  es el número cuántico vibracional del diátomo producto y  $j'$  su momento angular rotacional,  $J$  es el momento angular total,  $\mu$  es la masa reducida de A-BC,  $\phi'$  es el ángulo de dispersión con respecto al centro de masas del sistema,  $d\omega = 2\pi \sin \phi' d\phi'$  es el diferencial de ángulo sólido definido por el cono de eventos reactivos y  $E'$  es el exceso de energía total con respecto a los productos

$$E' = E_c + \Delta E_0 + E_{v=0}, \quad (18)$$

aquí  $\Delta E_0$  es la exoergicidad de la reacción (excluyendo las energías de punto cero de reaccionantes y productos) y  $E_{v=0}$  se determina según la expansión de Dunham de segundo orden [38]

$$E_v = hc\omega_e(v + \frac{1}{2}) - hc\omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2, \quad (19)$$



donde  $\omega_e$  y  $x_e$  son coeficientes dependientes del diátomo en particular y  $v$  su número cuántico vibracional.

La probabilidad de captura  $P_{cap}(E_c, J)$  (o probabilidad de formación del complejo intermediario) es evaluada utilizando el modelo de captura de Langevin [35]. Debido a que el diátomo inicial se encuentra en su estado rotacional base ( $j = 0$ ), se tiene que  $J = L$  (Recordar que se verifica la relación  $J = L + j$ ), donde  $L$  es el momento angular orbital. En el marco de este modelo, todas las colisiones con una energía  $E_c$  y momento angular total menor que el máximo  $J_{max}^{Cl}$  poseen probabilidad reactiva unitaria

$$P_{cap}(E_c, J) = 1 \quad \text{para } J < J_{max}^{Cl}. \quad (20)$$

Para un potencial del tipo (6) el valor máximo del momento angular total es [39]

$$J_{max}^{Cl} = (3\mu)^{1/2}(2C_6)^{1/6}E_c^{1/3}. \quad (21)$$

Para valores de  $J > J_{max}^{Cl}$ , la formación del complejo intermediario está prohibida desde el punto de vista clásico. Esto se debe a que la energía de colisión  $E_c$  es menor que el máximo valor de la energía centrífuga. Esta barrera potencial puede ser atravesada por efecto túnel según [40]

$$P_{cap}(E_c, J) = \frac{1}{1 + e^{2\theta}}, \quad (22)$$

donde  $\theta$  es la integral de fase, definida por

$$\theta = \frac{2\pi}{h} \int_{R_-}^{R_+} \sqrt{2\mu(V_{eff}(R) - E_c)} dR, \quad (23)$$

tomando el potencial efectivo

$$V_{eff}(R) = \frac{J^2}{2\mu R^2} + V(R). \quad (24)$$

En estas dos últimas expresiones,  $V(R)$  es el potencial de interacción entre el átomo y el diátomo y  $R_+$ ,  $R_-$  están definidos por las condiciones de existencia de la integral.

Por otra parte, el factor  $P_P(v', j', \phi', E', J)$  en la expresión (17) representa la probabilidad de que el complejo intermediario se disocie, produciendo un diátomo en el estado  $(v', j')$ , a energía total  $E'$  y momento angular total  $J$ , con un ángulo de dispersión  $\phi'$ . En el marco de la PST, esta probabilidad puede calcularse de acuerdo a lo establecido en el postulado fundamental

$$P_P(v', j', \phi', E', J) = \frac{\Omega_P(v', j', \phi', E', J)}{\Omega_R(E, J) + \Omega_P(E', J)} \quad (25)$$

en esta ecuación,  $\Omega_P(v', j', \phi', E', J)$  representa el total de estados de los productos que sean consistentes con las condiciones establecidas para los mismos y  $\Omega_R(E, J) + \Omega_P(E', J)$  representa el número total de estados accesibles a reaccionantes y productos. En este caso,  $E = E_c + E_{v=0}$  representa el exceso de energía total con respecto al canal de los reaccionantes. El número de estados  $\Omega_i$  puede ser

determinados numéricamente mediante el Método de Monte Carlo [41].

La SED total puede obtenerse de (17) por integración sobre el momento angular rotacional  $j'$  y sumatoria sobre los niveles vibracionales  $v'$

$$\frac{d\sigma(\phi', E_c)}{d\omega} = \sum_{v'=0}^{v'_{max}} \int_0^{j'_{max}} \frac{d\sigma(v', j', \phi', E_c)}{d\omega} dj' \quad (26)$$

La Sección Eficaz Integral (SEI) *estado a estado* puede obtenerse integrando (17) sobre el ángulo de dispersión  $\phi'$

$$\sigma(v', j', E_c) = 2\pi \int_0^\pi \frac{d\sigma(v', j', \phi', E_c)}{d\omega} \sin \phi' d\phi', \quad (27)$$

### II.3. Constante de velocidad térmica

Utilizando la expresión de la SEI *estado a estado* (27) y asumiendo una distribución de Maxwell-Boltzmann sobre las energías de colisión puede obtenerse la constante de velocidad *estado a estado* [42]

$$k_{v'j'}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{1/2} (k_B T)^{-2} \times \int_0^{+\infty} \sigma(v', j', E_c) E_c e^{-E_c/k_B T} dE_c, \quad (28)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

La constante de velocidad térmica puede expresarse como el valor promedio de la constante de velocidad *estado a estado* sobre una distribución de Boltzmann de los estados ro-vibracionales  $(v', j')$  a una temperatura  $T$

$$k(T) = \frac{1}{Q_{v'j'}} \sum_{v'=0}^{\infty} \sum_{j'=0}^{\infty} (2j' + 1) e^{-E_{v'j'}/k_B T} k_{v'j'}(T), \quad (29)$$

donde  $E_{v'j'}$  es el nivel energético correspondiente al estado ro-vibracional  $(v', j')$  y  $Q_{v'j'}$  es la función de partición de los estados ro-vibracionales a temperatura  $T$

$$Q_{v'j'} = \sum_{v'=0}^{\infty} \sum_{j'=0}^{\infty} (2j' + 1) e^{-E_{v'j'}/k_B T}. \quad (30)$$

### II.4. Factor de ponderación electrónica

Los valores de constante de velocidad térmica obtenidos mediante (29) no incluyen la contribución de los efectos de acoplamiento espín-órbita, los cuales separan la degeneración en los niveles energéticos de los reaccionantes  $Si(\tilde{3}P_{J=0,1,2}) + OH(\tilde{2}\Pi_{\Omega=3/2,1/2})$  en 6 niveles de estructura fina, cada uno correspondiendo a  $(2J + 1)$  estados espín-órbita doblemente degenerados [6]. En los experimentos cinéticos, la relajación mediante colisiones de los niveles de estructura fina de los reaccionantes es usualmente más rápida que los tiempos de reacción [17], de esta forma, dichos niveles pueden considerarse en equilibrio térmico con la

temperatura del gas. Debido al tratamiento adiabático de la SEP del sistema, solamente el estado base del mismo ( $X^2A'$ ) contribuye a la reactividad, por lo que se hace necesaria una corrección a los desdoblamientos producidos por los acoplamientos. Los datos cinéticos consistentes con la distribución térmica de los estados de los reaccionantes son obtenidos multiplicando  $k(T)$  por un factor dependiente de la temperatura  $f_e(T)$ , el cual representa la probabilidad de iniciar la colisión a una  $T$  dada [43]

$$f_e(T) = \frac{g(^2A')}{[g(^3P_0) + g(^3P_1)e^{-\Delta E_1/T} + g(^3P_2)e^{-\Delta E_2/T}]} \times \frac{1}{[g(^2\Pi_{3/2}) + g(^2\Pi_{1/2})e^{-\Delta E_{OH}/T}]} \quad (31)$$

donde  $g(^2A')$  es la degeneración del estado  $X^2A'$  debido a la multiplicidad de espín,  $g(^3P_j) = (2J+1)$  es la degeneración de cada nivel de estructura fina  $Si^3P_j$ , y  $g(^2\Pi_{1/2}) = g(^2\Pi_{3/2}) = 2$  es la degeneración de los niveles de estructura fina  $OH^2\Pi_Q$ . Las separaciones entre los niveles de estructura fina fueron tomadas de resultados experimentales [44], siendo  $\Delta E_1 = 111K$ ,  $\Delta E_2 = 321K$  y  $\Delta E_{OH} = 201K$ . El impacto del factor de ponderación electrónico puede ser anticipado analizando dos casos límite: a bajas temperaturas  $f_e(T) \rightarrow 1$ , mientras que a temperaturas elevadas  $f_e(T) \rightarrow 1/18$  [6].

### II.5. Distribuciones vibracionales y rotacionales

Las distribuciones vibracionales son obtenidas a partir de la sección eficaz vibracionalmente resuelta  $\sigma(v, j \rightarrow v', E_c)$ , o sea, se considera la sección eficaz involucrada en la producción de una molécula en el estado vibracional  $v'$ . Se relacionan con la SEI según

$$\sigma(v, j, E_c) = \sum_{v'} \sigma(v, j \rightarrow v', E_c). \quad (32)$$

Para garantizar una comparación adecuada con resultados obtenidos mediante otros métodos, los gráficos de las distribuciones vibracionales se muestran normalizados con respecto a la sección eficaz integral (27) a la energía de colisión dada.

Por otra parte, las distribuciones rotacionales totales (sección eficaz involucrada en la producción de una molécula en el estado rotacional  $j'$ ) son determinadas según

$$\sigma(v, j \rightarrow j', E_c) = \sum_{v'} \sigma(v, j \rightarrow v', j', E_c). \quad (33)$$

Al igual que en el caso anterior, los gráficos de distribuciones rotacionales se muestran normalizados con respecto a la sección eficaz integral.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### III.1. Canal de entrada

El ajuste del potencial promediado en el canal de entrada fue realizado siguiendo las metodologías de a1-MPPST y

a2-MPPST. El primero establece que el ajuste debe realizarse sobre toda la región de largo alcance (valores de la distancia entre las especies colisionantes  $R > 3\text{\AA}$ ), en tanto el segundo considera la elección de regiones dependientes de la energía de colisión. Debido a las diferencias esperadas entre ambas variantes, su comparación se realizó representando en cada caso el potencial promediado y su respectivo ajuste sobre cada una de las regiones determinadas por a2-MPPST, reportándose el valor de la desviación cuadrática  $D$  correspondiente.

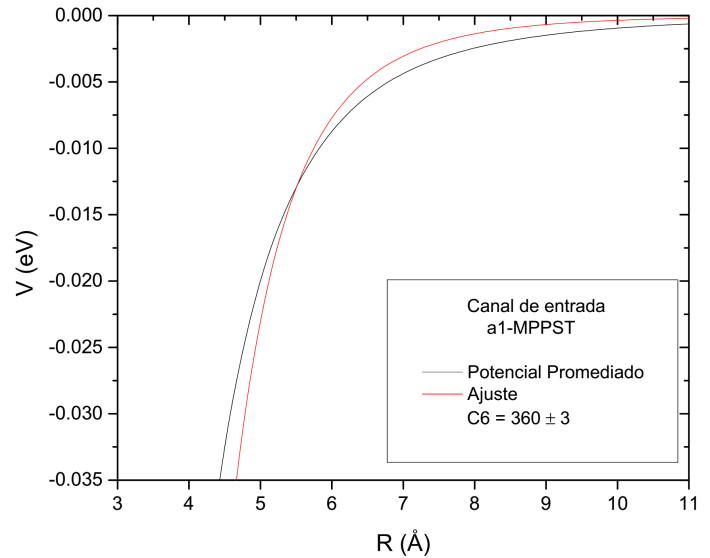


Figura 2. Potencial promediado angularmente y ajuste a potencial dispersivo para la reacción  $Si + OH(v = 0, j = 0) \rightarrow SiO + H$  en el marco de a1-MPPST. Canal de entrada.

En la Figura 2 se representan el potencial promediado  $\bar{V}$  y su respectivo ajuste en el marco de a1-MPPST, en función de la distancia entre el átomo de  $Si$  y el centro de masa de  $OH$ . Puede observarse que existen desviaciones tanto positivas como negativas, siendo más pronunciadas en el intervalo de  $6 - 9\text{\AA}$ . El potencial ajustado es más atractivo que  $\bar{V}$  para distancias inferiores a  $6\text{\AA}$ , por lo cual debe ocurrir una sobrestimación de las probabilidades de captura cuando las energías de colisión son elevadas. Por otra parte, para distancias mayores que  $6\text{\AA}$  el potencial ajustado es menos atractivo que el promediado, lo cual implica la subestimación de las probabilidades de captura a bajas  $E_c$ . En estas condiciones, el valor del coeficiente  $C_6$  obtenido es  $360 \text{ eV} \times \text{\AA}^6$ .

En el caso de a2-MPPST, basados en la fórmula (16) que establece que el valor del potencial en  $R_{max}$  (radio de captura) tiene un valor igual a la mitad de la  $E_c$  siempre que este potencial dispersivo pueda ser descrito analíticamente según  $-C_6/R^6$ , fueron seleccionadas tres regiones para realizar el ajuste, siendo notable que con el aumento de la energía de colisión, se verificara una disminución de los valores del radio de captura  $R_{max}$  comprendidos en cada una:

- Región 1:  $E_c \in [1 - 5) \text{ meV}$
- Región 2:  $E_c \in [5 - 10) \text{ meV}$

■ Región 3:  $E_c \in [10 - 1000] \text{ meV}$

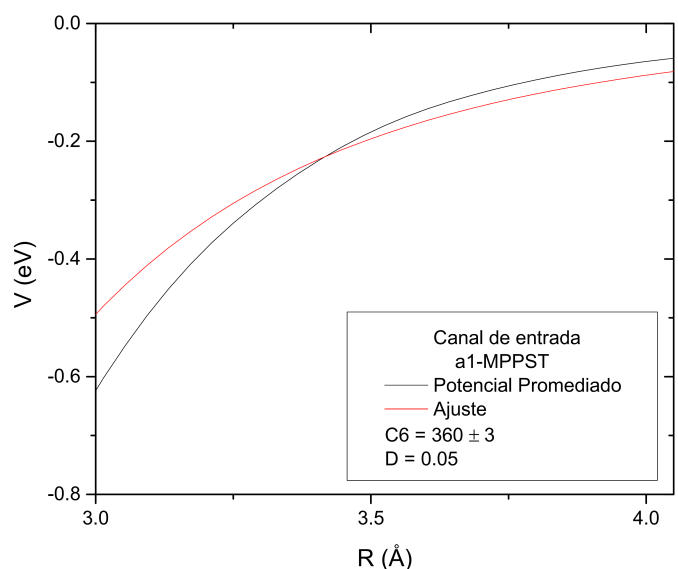
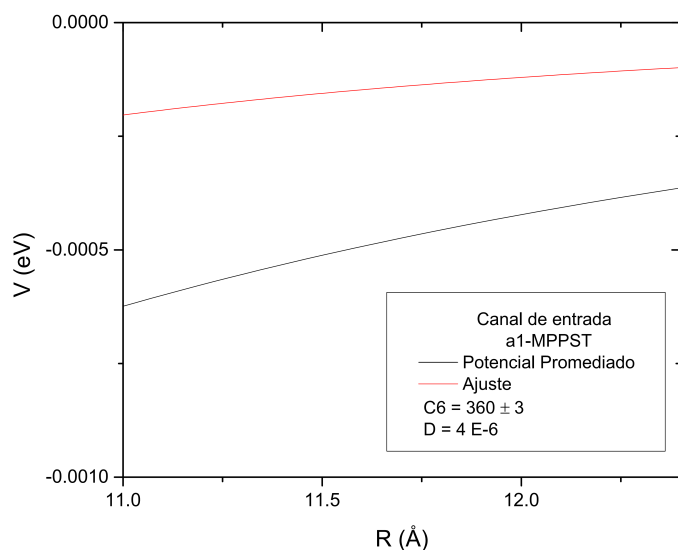


Figura 3. Comparación de los ajustes obtenidos mediante a1-MPPST (panel superior) y a2-MPPST (panel inferior) en la región de 1 a 5 meV del canal de entrada.

La Figura 3 muestra el potencial promedio  $V(eV)$  y su respectivo ajuste para valores de  $R(\text{Å})$  pertenecientes a la región 1 ( $1 - 5 \text{ meV}$ ) de a1-MPPST (panel superior) y a2-MPPST (panel inferior). Puede observarse que las desviaciones en el primer caso son mucho más elevadas que en el segundo (nótese la diferencia en las escalas de  $V$ ), lo cual puede corroborarse con la razón  $D_{a1-MPPST}/D_{a2-MPPST} \approx 400$ , o sea, el error en el ajuste realizado según a1-MPPST es como promedio 400 veces mayor que el error en el ajuste según a2-MPPST. También es considerable la diferencia entre los valores del coeficiente  $C_6$  obtenidos, siendo  $1189 \text{ eV} \times \text{Å}^6$  para a2-MPPST. En consecuencia, al considerar solo los puntos pertenecientes a la región propuesta el potencial ajustado obtenido continúa siendo menos atractivo, pero a la vez mucho más cercano al potencial promedio, por lo que la descripción física del problema está más próxima a la realidad.

De forma general, los ajustes realizados siguiendo las pautas de a2-MPPST resultaron más eficientes que los de a1-MPPST en las tres regiones propuestas (consultar el Anexo para los análisis en las regiones 2 y 3). Los valores de  $C_6$  que determinan el comportamiento del potencial utilizado para los cálculos dinámicos variaron dependiendo de la región y por consecuencia, de la energía de colisión, corroborando el comportamiento esperado.

### III.2. Canal de salida

Al igual que en el acápite anterior, el ajuste en el canal de salida fue realizado según las metodologías de a1-MPPST y a2-MPPST. Como fue señalado con anterioridad, las características de la SEP en este caso imposibilitan la realización de un ajuste con calidad comparable a la del canal de entrada; no obstante, su división en regiones dependientes de la energía de colisión podría introducir mejoras en el resultado.

La Figura 4 muestra el gráfico del potencial promedio  $\bar{V}$  y el ajuste a un potencial dispersivo respecto a la distancia  $R$  entre el átomo de  $Si$  y el centro de masas del diátomo  $OH$ , para la variante a1-MPPST. Puede notarse en este caso la presencia de grandes desviaciones de signo positivo y negativo, más prominentes en el intervalo de  $6 - 8 \text{ Å}$ .

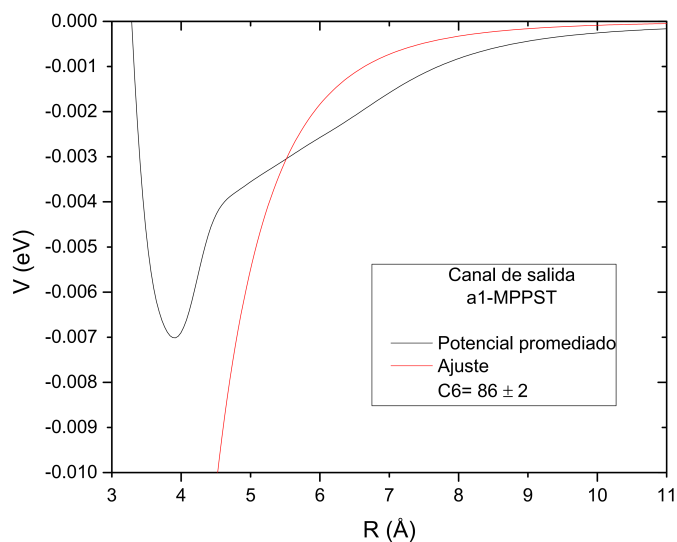


Figura 4. Potencial promedio angularmente y ajuste a potencial dispersivo para la reacción  $Si + OH(v=0, j=0) \rightarrow SiO + H$  en el marco de a1-MPPST. Canal de salida.

El potencial ajustado es mucho más atractivo que el potencial promedio para las  $R < 5 \text{ Å}$  y un poco menos atractivo para  $R > 5 \text{ Å}$ ; luego, la utilización del potencial ajustado en la determinación de los observables implica que el complejo  $SiOH$  se forme con mayor fortaleza que en la realidad y que los productos  $SiO + H$  se separen mucho más rápido. El valor del coeficiente  $C_6$  correspondiente es de  $86 \text{ eV} \times \text{Å}^6$ .

Siguiendo el procedimiento establecido por a2-MPPST, se realizó la división del ajuste en regiones dependientes de la energía de colisión, lo cual implicó grandes dificultades

para las energías de colisión superiores a  $5 \text{ meV}$ , pues en este caso los radios de captura obtenidos están contenidos en el intervalo de  $2.2 - 3.6 \text{ \AA}$  donde el potencial promediado presenta una barrera, la cual no puede ser descrita correctamente por un potencial dispersivo ( $-C_6/R^6$ ). En consecuencia, el ajuste para estas energías se realizó a partir de  $4.5 \text{ \AA}$ , donde dicho potencial comienza a mostrar un comportamiento acorde con los requerimientos del MPPST. Atendiendo a lo anterior, la selección fue

- Región 1:  $E_c \in [1 - 5] \text{ meV}$
- Región 2:  $E_c > 5 \text{ meV}$

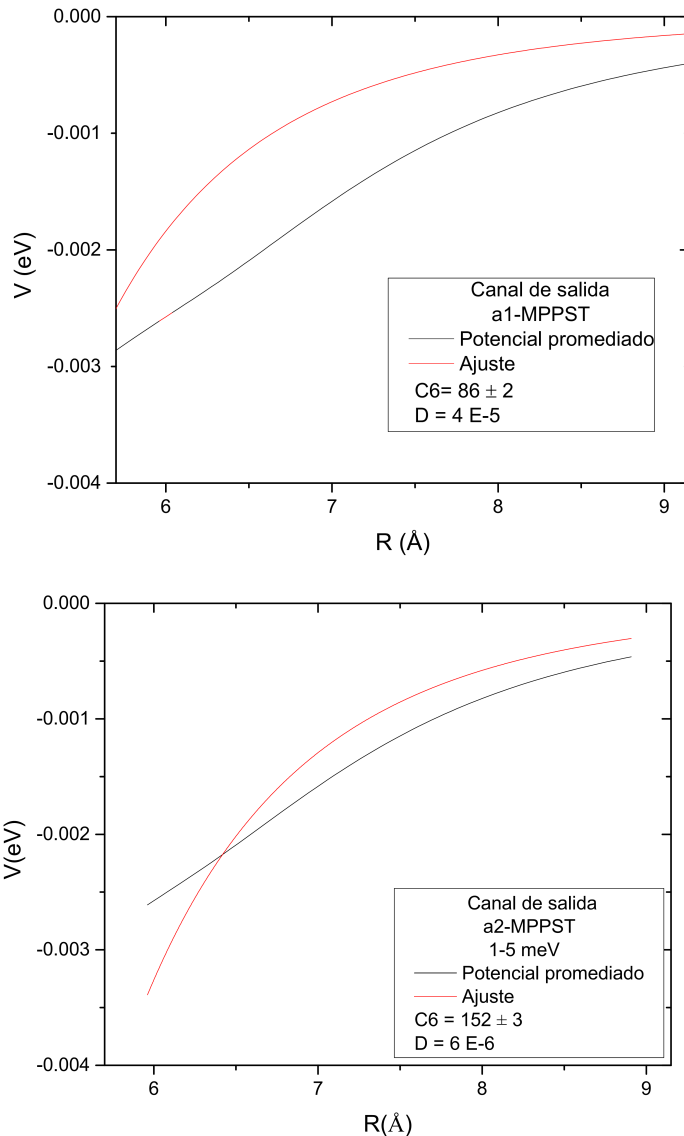


Figura 5. Comparación de los ajustes obtenidos mediante a1-MPPST (panel superior) y a2-MPPST (panel inferior) en la región de 1 a  $5 \text{ meV}$  del canal de salida.

En la Figura 5 se representan el potencial promediado  $\bar{V}$  y su ajuste para valores de distancias  $R$  pertenecientes a la región 1 ( $1 - 5 \text{ meV}$ ) de a1-MPPST (panel superior) y a2-MPPST

(panel inferior). La razón entre las desviaciones cuadráticas de ambos ajustes es en este caso  $D_{a1-MPPST}/D_{a2-MPPST} = 7$ , lo que significa que el error en el ajuste realizado según a1-MPPST es como promedio 7 veces mayor que el error en el ajuste según a2-MPPST. El valor del coeficiente  $C_6$  obtenido en este caso para a2-MPPST es  $152 \text{ eV} \times \text{\AA}^6$ .

En el canal de salida, al igual que en el de entrada, los ajustes realizados con las especificaciones de a2-MPPST resultaron más efectivos en todos los casos, presentando siempre menores desviaciones cuadráticas (consultar el Anexo para el análisis en la región 2). Los coeficientes  $C_6$  obtenidos por esta variante deben posibilitar una determinación más realista de los observables de interés para el sistema de estudio, como será verificado en las siguientes secciones.

### III.3. Sección eficaz integral

Las secciones eficaces integrales  $\sigma(v = 0, j = 0, E_c)$  para la reacción  $\text{Si} + \text{OH}(v = 0, j = 0) \rightarrow \text{SiO} + \text{H}$  obtenidas por los métodos a1-MPPST, a2-MPPST, n-MPPST y QCT [6] aparecen representadas en la Figura 6. Como puede apreciarse, el comportamiento de los datos en los cuatro casos evidencia la ausencia de barreras energéticas en el sistema, observándose un decrecimiento monótono de los valores de las SEI con el aumento de la energía de colisión  $E_c$ .

Resulta notable que las SEI determinadas por n-MPPST sean menores que las determinadas por a1-MPPST y a2-MPPST (para energías superiores a  $30 \text{ meV}$ ), pues su aplicación suponía un mayor acercamiento a la realidad física del sistema<sup>3</sup>. Una posible explicación de este fenómeno puede estar fundamentada en la inestabilidad numérica [45] que presenta en algunos casos el algoritmo de resolución de sistemas de ecuaciones con matrices tridiagonales (algoritmo de Thomas), necesario para realizar la interpolación.

Las tres variantes del MPPST presentan valores de SEI superiores a los determinados mediante QCT, lo cual puede ser justificado atendiendo a las probabilidades de reacción obtenidas por cada método: la MPPST asume que una vez formado el complejo intermediario, el producto se forma con una probabilidad del 100%; sin embargo los estudios del sistema de interés desarrollados mediante QCT y TDWP [5] evidencian la existencia de retrodisociaciones, en algunos casos de hasta el 50%, lo cual conduce a bajas probabilidades de reacción comprendidas entre  $0.4 - 0.54$  [6].

Al multiplicar las SEI obtenidas mediante cada una de las variantes de MPPST por las probabilidades de reacción  $P_r(v = 0, j = 0)$  en función de la energía de colisión reportadas por QCT [5, 6], la correspondencia entre los resultados aumenta drásticamente. La Figura 7 representa la situación anterior en escala logarítmica de los valores de energía de colisión, en aras de que la comparación resulte más evidente. Puede observarse que los valores obtenidos por a2-MPPST y n-MPPST están más cercanos a los de QCT en la región de las bajas energías; con el aumento de la  $E_c$ , la concordancia entre las cuatro metodologías se eleva notablemente. Este

<sup>3</sup>Esta mejora se sustenta en la interpolación mediante *spline cúbico* de los valores del potencial promediado, en lugar de su ajuste global.



hecho demuestra la gran influencia del ajuste realizado al potencial promediado en la región de las bajas energías, pues los resultados de a1-MPPST son los de menor calidad para dicha región en ambos canales (Ver sección anterior).

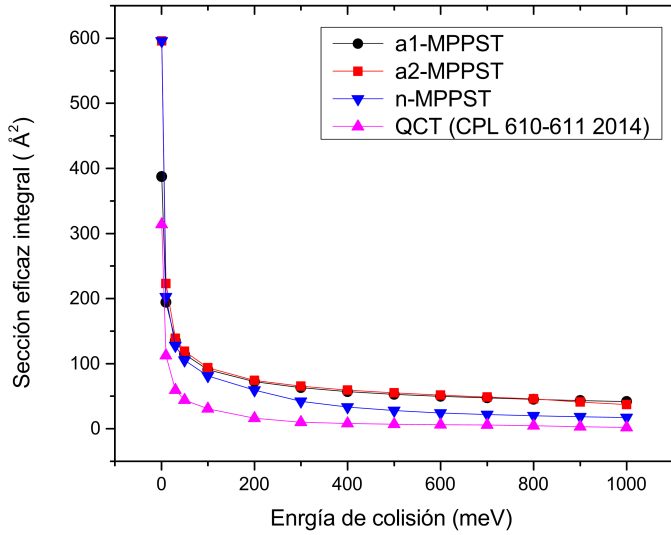


Figura 6. Secciones eficaces integrales como función de la energía de colisión para la reacción  $Si+OH(v=0, j=0) \rightarrow SiO+H$ . Comparación entre los resultados de a1-MPPST, a2-MPPST, n-MPPST y QCT(CPL 610-611 2014)

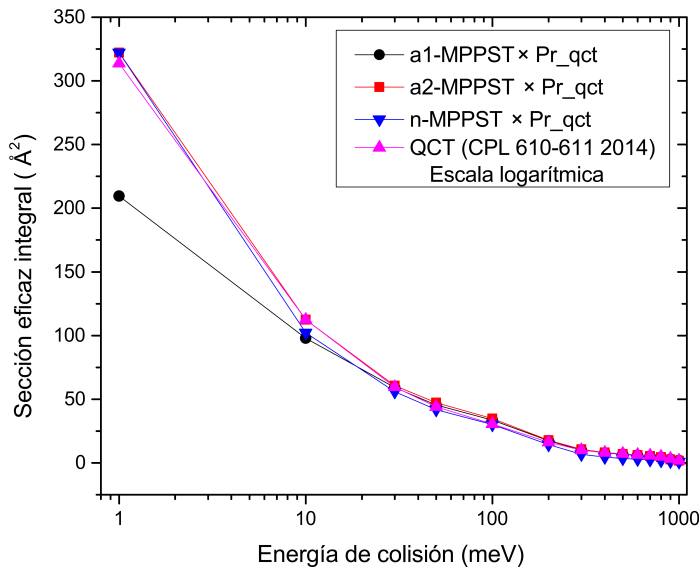


Figura 7. Comparación entre los resultados de a1-MPPST, a2-MPPST, n-MPPST (multiplicados por la probabilidad de reacción obtenida mediante QCT) y QCT(CPL 610-611 2014). Dependencia energética en escala logarítmica.

Con el fin de establecer un criterio más adecuado para realizar la comparación anterior, en la Figura 8 se representa la dependencia energética (en escala logarítmica) del valor absoluto de las diferencias entre las SEI determinadas por MPPST y las determinadas por QCT

$$\Delta SEI = |\sigma_{MPPST}(v=0, j=0) - \sigma_{QCT}(v=0, j=0)|, \quad (34)$$

donde  $\sigma_{MPPST}(v=0, j=0)$  representa los valores de sección eficaz integral (multiplicados por la probabilidad de reacción

$P_r$ , obtenida mediante QCT) para a1-MPPST, a2-MPPST y n-MPPST, según sea el caso.

Como se observa, las mayores  $\Delta SEI_{a1-MPPST}$  están en la región de bajas energías, lo cual pudiese atribuirse a la menor calidad del ajuste del potencial promediado en esta región. Por otra parte, las  $\Delta SEI_{a2-MPPST}$  son las menores para todas las  $E_c$  excepto las comprendidas entre 50 y 200 meV, donde las de a1-MPPST son ligeramente inferiores. Finalmente, las  $\Delta SEI_{n-MPPST}$  son las mayores para todas las energías de colisión, corroborando la posible existencia de una inestabilidad numérica en el método. Los resultados anteriores confirman que las SEI obtenidas por a2-MPPST están en mayor concordancia con las obtenidas por QCT [5,6], lo cual avala los argumentos presentados en la Sección II.1.

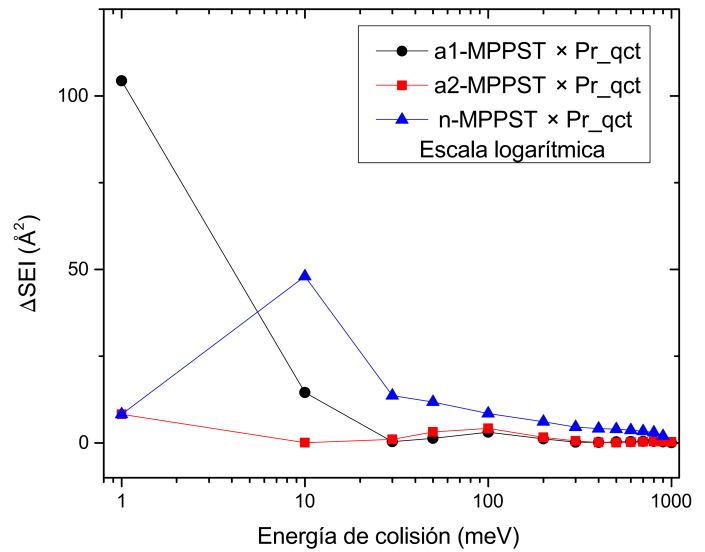


Figura 8. Valores de  $\Delta SEI$  de los métodos a1-MPPST, a2-MPPST, n-MPPST (multiplicadas por la probabilidad de reacción obtenida mediante QCT). Dependencia energética en escala logarítmica.

En general, la aplicación del MPPST no reproduce correctamente los resultados obtenidos mediante QCT para el sistema  $Si + OH$ , lo cual se debe a las características especiales que presenta la SEP del mismo. En las reacciones de inserción más comunes, la probabilidad es cercana a 1 y no existen eventos de retrodisociación, por lo que el MPPST produce resultados mucho más precisos [4, 36, 39, 46–48]. Es necesario destacar que el hecho de multiplicar los valores de SEI obtenidos mediante MPPST por las  $P_r$  de QCT posee un fin meramente ilustrativo: la ventaja fundamental del MPPST es la rapidez con la que realiza la determinación de los observables (pocos requerimientos computacionales), por tanto, carece de sentido realizar un cálculo QCT de mayores requerimientos para obtener las probabilidades de reacción. Sin embargo, a pesar de sobrestimar las SEI y no considerar los eventos de retrodisociación, el MPPST ofrece información muy valiosa sobre las características dinámicas del sistema en consideración, constituyendo una excelente primera aproximación a la física de los problemas de colisiones triatómicas.

En la sección siguiente serán expuestos y discutidos los valores de constante de velocidad térmica obtenidos por las

tres variantes del MPPST. Debe prestarse especial atención al hecho de que, según los resultados obtenidos anteriormente, la descripción más real<sup>4</sup> del sistema debe ser la ofrecida por a2-MPPST.

### III.4. Constante de velocidad térmica

La constante de velocidad térmica  $k(T)$  fue obtenida a partir de los valores de constante de velocidad *estado a estado*  $k_{vj}(T)$  mediante un método indirecto<sup>5</sup>, el cual consiste en la integración numérica de la ecuación (28) utilizando funciones de excitación (dependencia energética de la sección eficaz integral) analíticas de la forma [5]

$$\sigma(v, j, E_c) = A(E_c - E_0)^n e^{-m(E_c - E_0)}, \quad (35)$$

donde  $A, m, n, E_0$  son parámetros dependientes del ajuste por mínimos cuadrados<sup>6</sup> realizado sobre los datos de sección eficaz integral; los mismos se reportan en la Tabla 1 para las SEI obtenidas por las tres variantes del MPPST y sus respectivos productos por la probabilidad de reacción de QCT.

Tabla 1. Valores de los parámetros de ajuste.

	$A$ ( $\text{\AA}^2/\text{meV}^n$ )	$n$	$m$ ( $\text{meV}^{-1}$ )	$E_0$ ( $\text{meV}$ )
a1-MPPST	50.4	-0.332	0.25	$-1.07 \times 10^{-05}$
a2-MPPST	43.2	-0.364	-1.02	0
n-MPPST	38.0	-0.370	23.9	0
a1-MPPST $\times P_r$	11.4	-0.441	55.3	$-3.88 \times 10^{-05}$
a2-MPPST $\times P_r$	10.3	-0.461	53.4	$4.31 \times 10^{-08}$
n-MPPST $\times P_r$	9.60	-0.462	82.3	0

Las funciones de excitación propuestas corresponden realmente a un modelo de SEI típico de reacciones con barrera energética, como lo demuestra la presencia del sumando  $E_0$  en la fórmula (35). Su utilización puede justificarse atendiendo a que la inclusión de dicho sumando aumenta considerablemente la calidad del ajuste obtenido (nótese que en todos los casos el valor de  $E_0$  es cero o está muy próximo a él, indicando que en realidad la reacción no presenta barreras). Adicionalmente, dichas funciones fueron empleadas en las determinaciones realizadas por QCT, lo cual incentivó su utilización en aras de garantizar una óptima comparación de los resultados. Es importante señalar que en la integración realizada en el marco de la MPPST todos los valores de  $k_{vj}(T)$  son iguales, es decir, no existe dependencia explícita con  $v$  y  $j$ . Este hecho concuerda con uno de los principales postulados de la teoría: una vez formado el

complejo de transición, las condiciones iniciales del sistema son irrelevantes.

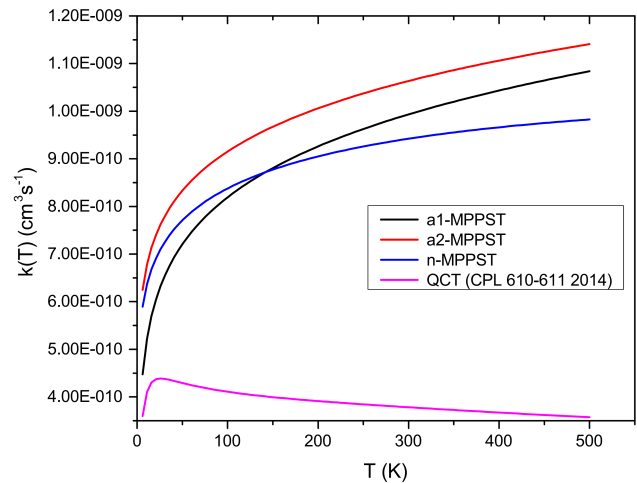


Figura 9. Constante de velocidad térmica  $k(T)$  para la reacción  $Si + OH(v = 0, j = 0) \rightarrow SiO + H$ . Comparación entre los resultados de a1-MPPST, a2-MPPST, n-MPPST y QCT(CPL 610-611 2014)

La Figura 9 muestra los valores de constante de velocidad térmica contra la temperatura obtenidos mediante a1-MPPST, a2-MPPST, n-MPPST y QCT. Como puede observarse, los valores de  $k(T)$  aumentan rápidamente con el aumento de  $T$  hasta aproximadamente 100 K, donde comienza a ralentizarse su crecimiento. Las curvas de MPPST carecen de máximo y están muy por encima de la de QCT, lo cual es consecuencia directa de la diferencia entre los valores de las SEI obtenidas por cada método.

Los resultados de ambos métodos son comparables si se realiza el ajuste de las SEI multiplicadas por  $P_r(QCT)$ . En la Figura 10 se representa la situación anterior; obsérvese que pese a la disminución de los valores obtenidos por MPPST (notar el cambio de escala en el gráfico) aún existen diferencias sustanciales entre su comportamiento y el de QCT, siendo las desviaciones de a1-MPPST y a2-MPPST las más pronunciadas. Estas diferencias son consecuencia directa de las particularidades de los métodos: en el marco de QCT la integración se realiza considerando los 14 estados rotacionales que pueden ser poblados en el OH para el intervalo de temperaturas estudiado, lo cual implica la existencia de 14 correspondientes  $k_{vj}(T)$  con diferentes influencias<sup>7</sup> sobre la  $k(T)$  [6]. Por otra parte, en el MPPST se realiza la sumatoria sobre  $j$  considerando solo la  $k_{v=0, j=0}(T)$ , sin tener en cuenta la influencia de los diferentes estados rotacionales en la integración, pues dicho método supone que los observables de la reacción no dependen del estado inicial de los reaccionantes.

Con el fin de obtener constantes de velocidad térmica comparables con las experimentales se hace necesario incluir

<sup>4</sup>Recuérdese que la determinación de los observables restantes depende del valor de la  $\sigma(v = 0, j = 0, E_c)$  determinado; luego, los resultados de dichos observables para a1-MPPST y n-MPPST deben presentar mayores desviaciones con respecto al comportamiento real.

<sup>5</sup>En el marco de la TST [32] la  $k(T)$  puede ser obtenida directamente utilizando los flujos de las trayectorias. La elección del método indirecto está orientada a seguir el mismo procedimiento que en QCT y TDWP.

<sup>6</sup>Este tipo de ajuste se conoce como ajuste no lineal [49], el mismo representa un reto computacional y en ocasiones los resultados pueden ser poco precisos.

<sup>7</sup>En el intervalo de temperaturas de 5 – 500 K aproximadamente el 90 % de la población de los estados rotacionales se encuentra entre  $j = 0$  y  $j = 7$ ; lo cual justifica la influencia de las  $k_{vj}(T)$ .

los efectos de los acoplamientos espín-órbita, lo cual se logra multiplicando los valores de  $k(T)$  por el denominador factor de ponderación electrónica  $f_e(T)$ . La Figura 11 representa los resultados del procedimiento anterior aplicado a las  $k(T)$  obtenidas a partir de las  $\sigma_{MPPST} \times P_r$ , donde  $MPPST$  representa cada una de las tres variantes según sea el caso.

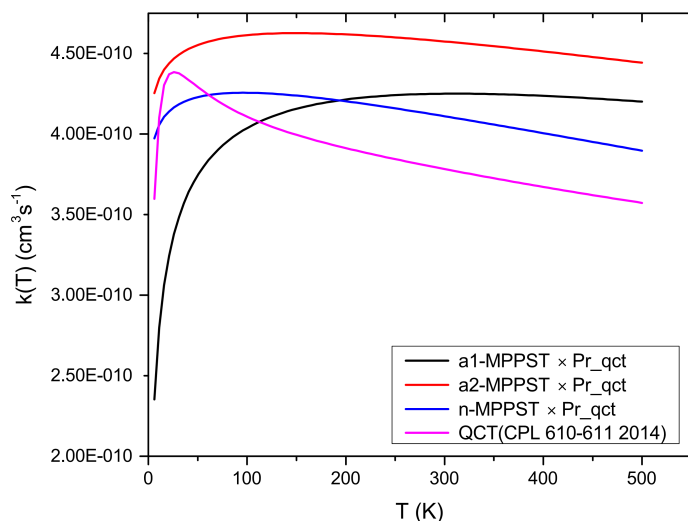


Figura 10. Constante de velocidad térmica  $k(T)$  para la reacción  $Si + OH(v = 0, j = 0) \rightarrow SiO + H$ . Comparación entre los resultados de a1-MPPST, a2-MPPST, n-MPPST (multiplicados por  $P_r(QCT)$ ) y QCT(CPL 610-611 2014).

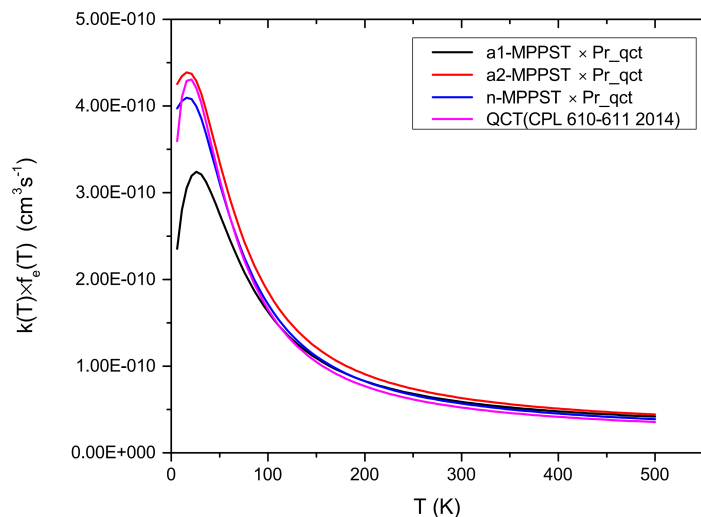


Figura 11. Constante de velocidad térmica ponderada  $k(T) \times f_e(T)$  para la reacción  $Si + OH(v = 0, j = 0) \rightarrow SiO + H$ . Comparación entre los resultados de a1-MPPST, a2-MPPST, n-MPPST (multiplicados por  $P_r(QCT)$ ) y QCT(CPL 610-611 2014).

Puede observarse que todas las curvas muestran un rápido crecimiento hasta aproximadamente 30 K, donde presentan su máximo (alrededor de  $4.3 \times 10^{-10}$  para a2-MPPST); luego de este punto, comienzan un decrecimiento monótono y amortiguado hasta los 500 K. A bajas temperaturas los valores obtenidos por a2-MPPST son los más cercanos a los de QCT, siendo los de a1-MPPST los que tienen una mayor desviación. Con el aumento gradual de la temperatura, los valores de QCT descienden con mayor rapidez que los de las tres

variantes del MPPST, exhibiendo desviaciones mucho más ligeras a altas  $T$ .

Nuevamente se confirma que para la reacción  $Si + OH$  el MPPST, debido a su fuerte basamento estadístico, presenta limitaciones en la descripción de la dinámica del sistema comparado con el método QCT. Al igual que las secciones eficaces integrales, las constantes de velocidad térmica obtenidas por MPPST, aunque son numéricamente más elevadas, reflejan el mismo comportamiento que las determinadas por QCT. Sin embargo, conocer la tendencia del comportamiento de un observable puede ser crucial para determinaciones más precisas del mismo; la gran importancia del MPPST es precisamente que ofrece dicha información a un costo computacional ínfimo.

La determinación de la constante de velocidad térmica es crucial para el desarrollo de modelos físico-químicos en el marco de la astrofísica moderna, pues su aplicación macroscópica directa permite la obtención de las leyes de velocidad y consecuentemente, las concentraciones de las diferentes moléculas presentes en el MI. Dada la ausencia de datos experimentales para el sistema  $Si + OH$ , los resultados obtenidos en este trabajo y en sus antecedentes [5, 6] representan un gran paso en el perfeccionamiento de las bases de datos utilizadas para modelar la química del MI [50, 51], los cuales no reproducen correctamente las características de la reacción reportando un valor de la  $k(T) = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  independiente de la temperatura, en franca contraposición al perfil obtenido en nuestra investigación.

### III.5. Distribuciones vibracionales

Las distribuciones vibracionales de los productos de la reacción  $Si + OH(v = 0, j = 0) \rightarrow SiO + H$  fueron obtenidas según la metodología descrita anteriormente en la segunda sección. Son mostrados solo los resultados a2-MPPST pues, como fue comprobado anteriormente, es la aproximación que mejor describe las características de la reacción objeto de estudio.

La Figura 12 muestra las distribuciones obtenidas por los métodos a2-MPPST y QCT [5, 6], normalizadas con respecto a la sección eficaz integral total a diferentes energías. Para esta reacción hay abiertos una gran cantidad de canales vibracionales ( $v' = 30$ ), esto es resultado de su elevada exotermicidad y de la gran diferencia de masa existente entre los reaccionantes y los productos.

Pueden observarse diferencias considerables entre los resultados de ambos métodos a bajas energías de colisión (10 – 100 meV). Las distribuciones determinadas por MPPST reflejan un típico comportamiento estadístico, apreciándose una disminución monótona en la probabilidad de reacción con el aumento de  $v'$ . Por otra parte, las distribuciones obtenidas por QCT muestran un comportamiento invertido (no estadístico) con un pico de probabilidad en los estados

vibracionales que van desde  $v' = 15$  hasta  $v' = 20$ .

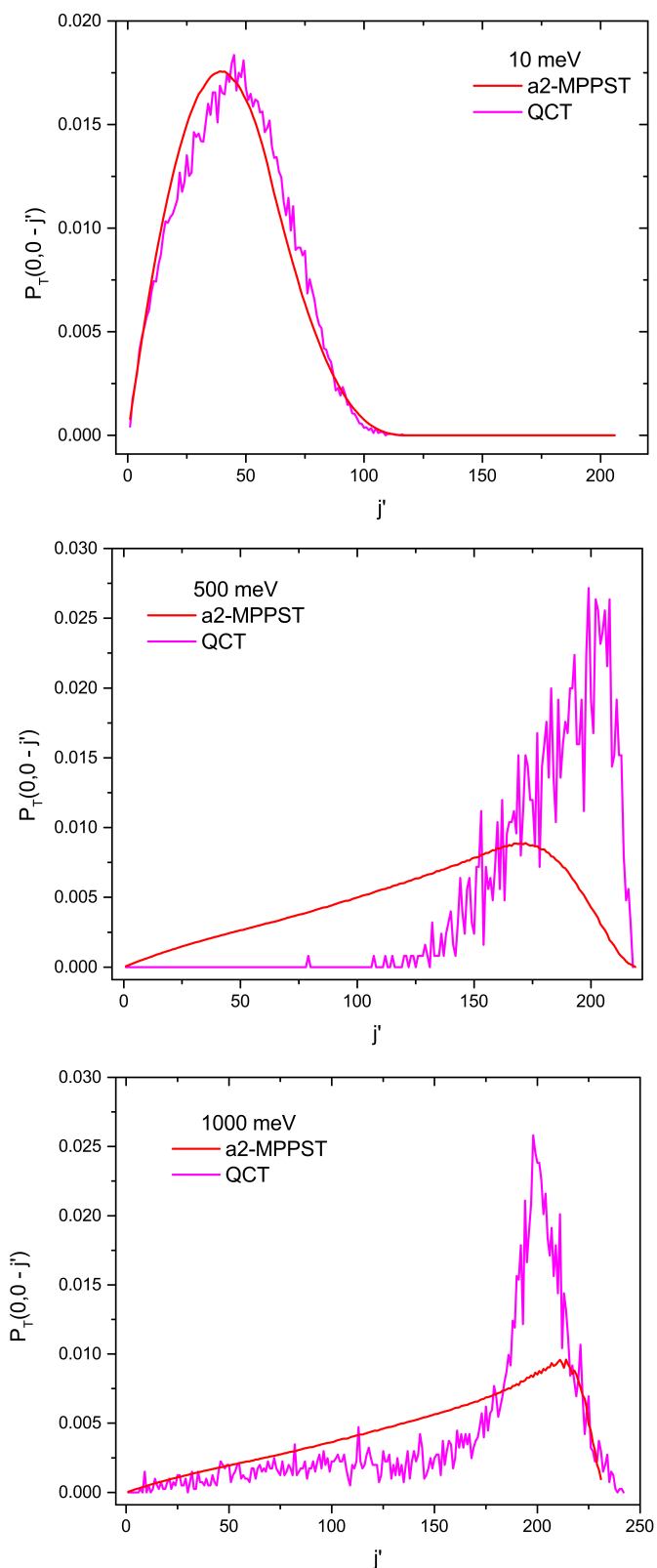


Figura 12. Distribuciones vibracionales normalizadas de los productos de la reacción  $Si + OH(v = 0, j = 0) \rightarrow SiO + H$ , obtenidas por a2-MPPST y QCT(CPL 610-611 2014) a 10, 500 y 1000 meV.

La comparación entre las distribuciones obtenidas por cada método a energías más elevadas evidencia un mejor acuerdo. Los resultados indican que con el aumento de la  $E_c$  los estados

vibracionales más bajos tienen una mayor probabilidad de ocupación, comportamiento que puede ser identificado como estadístico, pero que puede tener como origen las restricciones cinemáticas a la que están sujetas las reacciones del tipo  $H + HL$  [5].

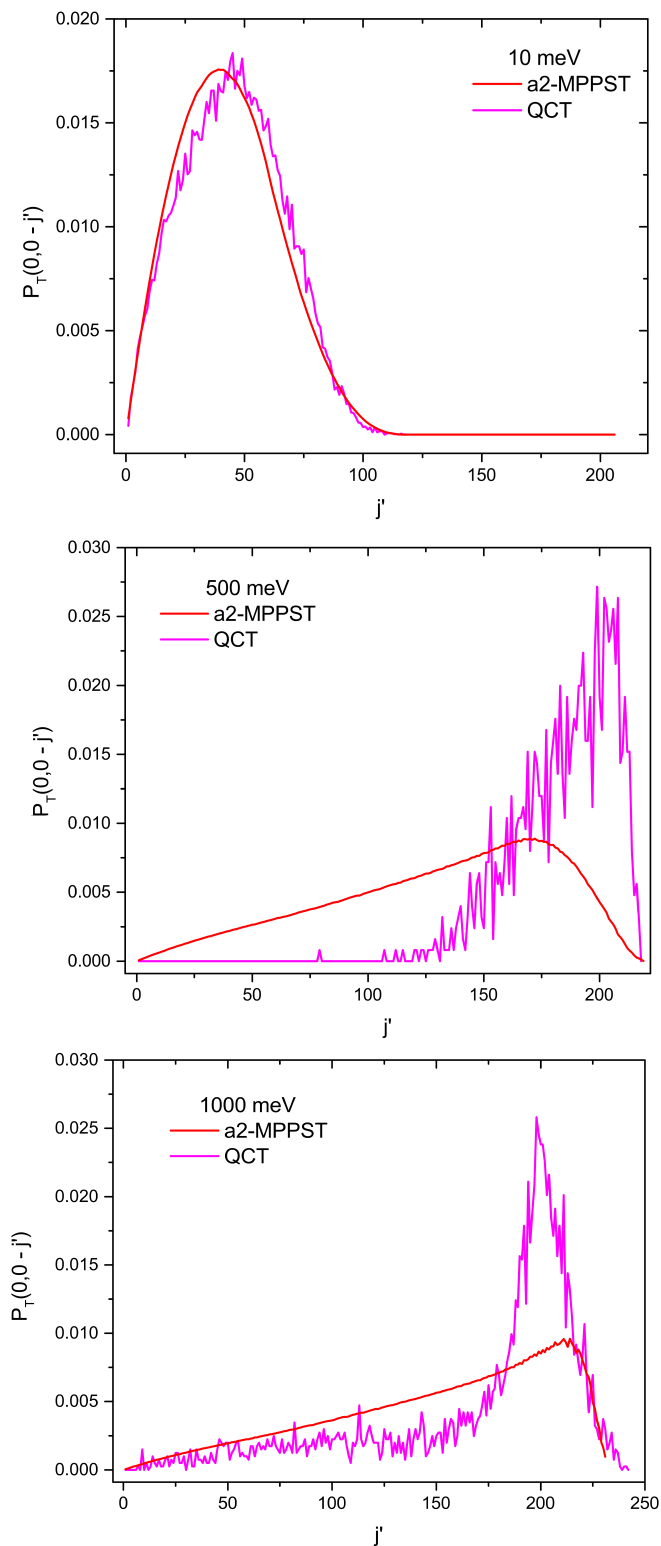


Figura 13. Distribuciones rotacionales totales de los productos de la reacción  $Si + OH(v = 0, j = 0) \rightarrow SiO + H$ , obtenidas por a2-MPPST y QCT(CPL 610-611 2014) a 10, 500 y 1000 meV.

Este tipo de reacciones (del inglés Heavy + Heavy-Light  $\rightarrow$



Heavy-Heavy + Light) se caracteriza por presentar masas reducidas muy diferentes en los canales de entrada y salida [52], lo que implica que el movimiento relativo de los reaccionantes controle casi completamente los valores del momento angular total  $J$ . La anterior condición vinculada con la ley de conservación del momento angular  $J = J'$  trae como consecuencia una transferencia entre el momento angular orbital de los reaccionantes y el momento angular rotacional del diátomo producto  $L \approx j'$ ; de forma tal que a elevadas  $E_c$ , casi toda la energía disponible se encuentra en forma de energía rotacional de los productos [53, 54].

### III.6. Distribuciones rotacionales

Las distribuciones rotacionales totales de los productos de la reacción  $Si + OH(v = 0, j = 0) \rightarrow SiO + H$  fueron obtenidas según la metodología descrita anteriormente en la segunda sección. Al igual que en el apartado anterior y por las mismas razones solo son mostrados los resultados de a2-MPPST.

La Figura 13 muestra dichas distribuciones obtenidas por los métodos a2-MPPST y QCT [5, 6], normalizadas con respecto a la sección eficaz integral total a diferentes energías. De forma global, es notable la gran excitación rotacional que adquieren los productos de la reacción estudiada. A bajas energías de colisión el acuerdo entre las distribuciones determinadas por ambos métodos es muy elevado. Las curvas obtenidas en este caso poseen forma de campana y están poblados los estados rotacionales hasta  $j' = 150$  aproximadamente.

Con el aumento de la  $E_c$  los resultados de MPPST se desvían notablemente de los de QCT, siendo los de este último mucho más elevados. La forma de las distribuciones se distorsiona y aparece un pico en los valores de  $j'$  más elevados, seguido de una brusca disminución en la probabilidad.

Los resultados anteriores reflejan que con el aumento de la  $E_c$  los estados rotacionales más elevados tienen una mayor probabilidad de ocupación. Dicho comportamiento puede ser justificado por la transferencia de  $L$  a  $j'$  que tiene lugar en la reacción. Nuevamente se evidencian las características del tipo  $H + HL$  [5] presentadas por el sistema objeto de estudio.

## IV. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se realizó el estudio teórico de la dinámica de la colisión reactiva  $Si(^3P) + OH(X^2\Pi) \rightarrow SiO(X^1\Sigma^+) + H(^2S)$  mediante el Método del Potencial Promedio del Espacio de Fase (MPPST) en las variantes analíticas (a1-MPPST y a2-MPPST) y numérica (n-MPPST). Con este fin fue utilizada una SEP [25] desarrollada para el estado electrónico base  $X^2A'$  del sistema  $HSiO/SiOH$ . La reacción fue estudiada en un amplio intervalo de energías (1 – 1000 meV) y temperaturas (5 – 500 K) para el estado ro-vibracional base del  $OH$  ( $v = 0, j = 0$ ); obteniéndose los observables sección eficaz integral (SEI), constante de velocidad térmica  $k(T)$  y distribuciones ro-vibracionales. La división del ajuste del potencial promediado a un potencial dispersivo de la forma  $-C_6/R^6$  considerando regiones dependientes de la energía de colisión (marco de a2-MPPST)

produjo resultados de mayor calidad que los obtenidos mediante el ajuste tradicional (marco de a1-MPPST), tanto en el canal de entrada como en el de salida.

Las secciones eficaces integrales (SEI) obtenidas mediante a1-MPPST, a2-MPPST y n-MPPST muestran un comportamiento típico de reacción sin barrera. A bajas energías de colisión ( $E_c$ ), los valores de SEI obtenidos son muy elevados, particularmente los de a2-MPPST; con el aumento gradual de la  $E_c$  los resultados de las tres variantes decrecen con un comportamiento asintótico, minimizándose las desviaciones entre ellos. Las SEI obtenidas por MPPST en cada una de sus variantes fueron mayores que las reportadas por la literatura (QCT [5, 6]); lo cual es consecuencia directa de la concepción estadística del método. Las comparaciones realizadas multiplicando las SEI de las tres variantes MPPST por la probabilidad de reacción  $P_r(QCT)$  [5, 6] elevaron el acuerdo con los resultados presentes en la literatura, siendo los de a2-MPPST los de mayor correspondencia.

Las constantes de velocidad térmica  $k(T)$  obtenidas mediante a1-MPPST, a2-MPPST y n-MPPST presentan comportamientos similares, creciendo rápidamente con el aumento de la temperatura  $T$  y luego adoptando un comportamiento asintótico. Las  $k(T)$  obtenidas por MPPST en cada una de sus variantes fueron mayores que las reportadas por la literatura (QCT [5, 6]). Al incluir los efectos de los acoplamiento espín-órbita, las curvas  $k(T) \times P_r(QCT) \times f_e(T)$  para las variantes MPPST presentan un rápido crecimiento a bajas  $T$ , seguidas de un máximo ( $4.3 \times 10^{-10}$  para a2-MPPST) y luego un decrecimiento brusco con el aumento de la temperatura.

Las distribuciones vibracionales obtenidas por a2-MPPST presentan un típico comportamiento estadístico y evidencian que los estados vibracionales más bajos tienen mayor probabilidad de ocupación a altas energías. Su comparación con los resultados reportados por la literatura (QCT [5, 6]) muestra que existen discrepancias entre ambos a bajas energías de colisión, las cuales disminuyen con el aumento de  $E_c$ . Las distribuciones rotacionales obtenidas por a2-MPPST presentan un típico comportamiento estadístico y evidencian que los estados rotacionales más elevados tienen mayor probabilidad de ocupación a altas energías. Su comparación con los resultados reportados por la literatura (QCT [5, 6]) muestra que existe un gran acuerdo entre ambos a bajas energías de colisión. Con el aumento de  $E_c$  las desviaciones se hacen notables.

Entre las tres variantes del método MPPST utilizadas, quedó demostrado que a2-MPPST es la que describe de manera más precisa la dinámica de colisiones reactivas como la abordada en esta investigación. Por esta razón, proponemos la elección de dicha variante para desarrollar el estudio teórico de reacciones triatómicas donde intervengan complejos de larga vida media.

## V. ANEXOS

### V.1. Ajuste del potencial dispersivo. Regiones 2 y 3 de canal de entrada

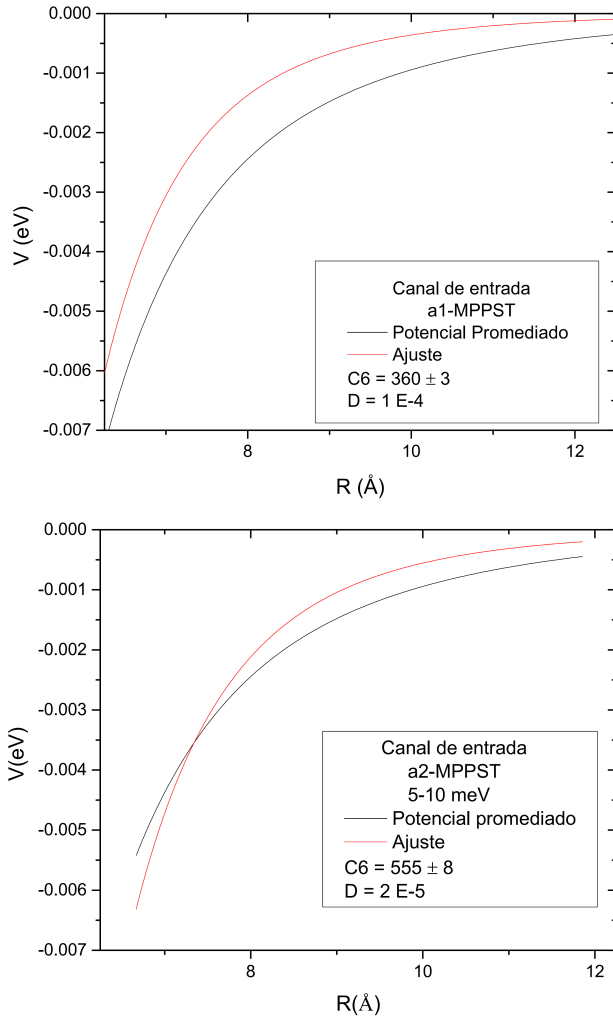


Figura 14. Comparación de los ajustes obtenidos mediante a1-MPPST (panel superior) y a2-MPPST (panel inferior) en la región de 5 a 10 meV del canal de entrada.

El análisis para la región 2 (5 – 10 meV) se realiza en la Figura 14, la cual representa el potencial promediado  $\bar{V}$  y su respectivo ajuste en función de  $R$  para a1-MPPST (panel superior) y a2-MPPST (panel inferior). Las desviaciones en este caso son mucho menos pronunciadas, aunque todavía menores en a2-MPPST, como lo muestra la razón  $D_{a1-MPPST}/D_{a2-MPPST} \approx 5$ , o sea, el error en el ajuste realizado según a1-MPPST es como promedio 5 veces mayor que el error en el ajuste según a2-MPPST. Los valores del coeficiente  $C_6$  se encuentran menos distanciados, siendo  $555 eV \times \text{Å}^6$  para a2-MPPST.

La Figura 15 representa el potencial promediado  $\bar{V}$  y su respectivo ajuste en función de la distancia  $R$  comprendida en la región 3 (10 – 1000 meV) de a1-MPPST (panel superior) y a2-MPPST (panel inferior). Como puede observarse, esta región contiene menores diferencias entre los valores de desviación cuadrática que las dos anteriores. Así lo muestra la

fracción  $D_{a1-MPPST}/D_{a2-MPPST} \approx 2$ , lo que significa que el error en el ajuste realizado según a1-MPPST es como promedio 2 veces mayor que el error en el ajuste según a2-MPPST. El valor del coeficiente  $C_6$  obtenido para a2-MPPST es  $400 eV \times \text{Å}^6$ ; también el más próximo al de a1-MPPST.

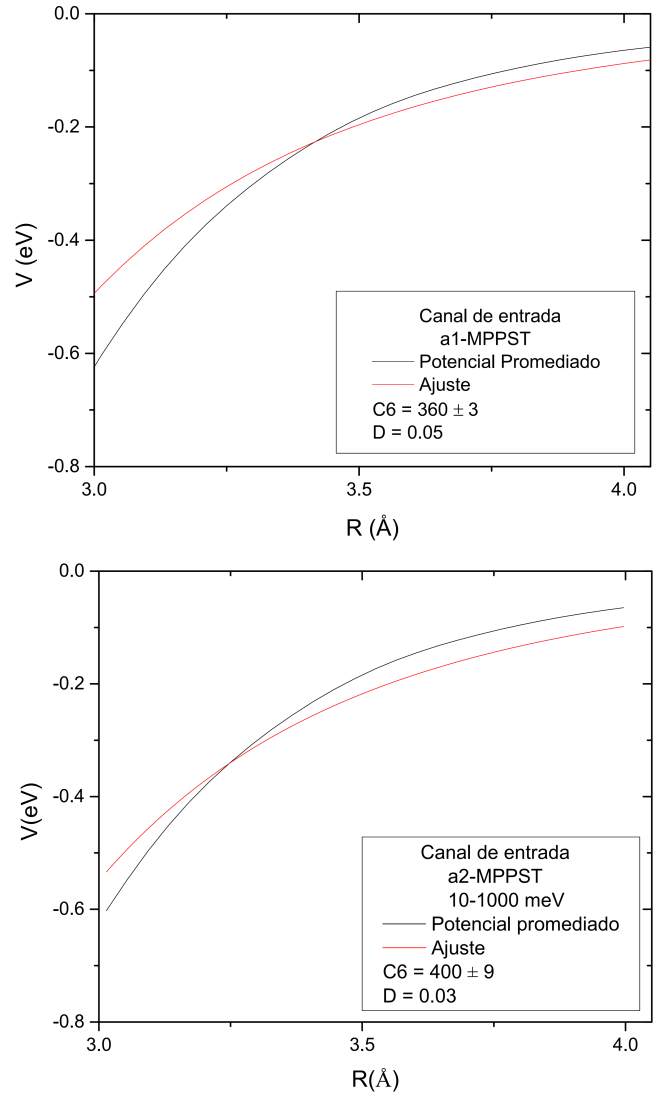


Figura 15. Comparación de los ajustes obtenidos mediante a1-MPPST (panel superior) y a2-MPPST (panel inferior) en la región de 10 a 1000 meV del canal de entrada.

### V.2. Ajuste del potencial dispersivo. Región 2 de canal de salida

La Figura 16 contiene los gráficos del potencial promediado  $\bar{V}$  y su ajuste en función de las distancias pertenecientes a la región 2 ( $E_c > 5 meV$ ) de a1-MPPST (panel superior) y a2-MPPST (panel inferior). En este caso también se observan desviaciones importantes entre ambas variantes, siendo nuevamente el a2-MPPST más efectivo, como se evidencia en la razón  $D_{a1-MPPST}/D_{a2-MPPST} = 4$ , o sea, el error en el ajuste realizado según a1-MPPST es como promedio 4 veces mayor que el error en el ajuste según a2-MPPST.

Luego, el potencial ajustado determinado por a1-MPPST es excesivamente atractivo, por lo que no reproduce correctamente el comportamiento del potencial promediado

en el intervalo de 4.5 – 5.5 Å. Por otra parte, el ajuste según a2-MPPST tampoco representa con exactitud dicho potencial, sin embargo, su perfil está mucho más cercano al mismo, lo

que implica una descripción más precisa de la realidad física del sistema. Los valores del coeficiente  $C_6$  también muestran diferencias, al ser  $51 eV \times \text{Å}^6$  el correspondiente a a2-MPPST.

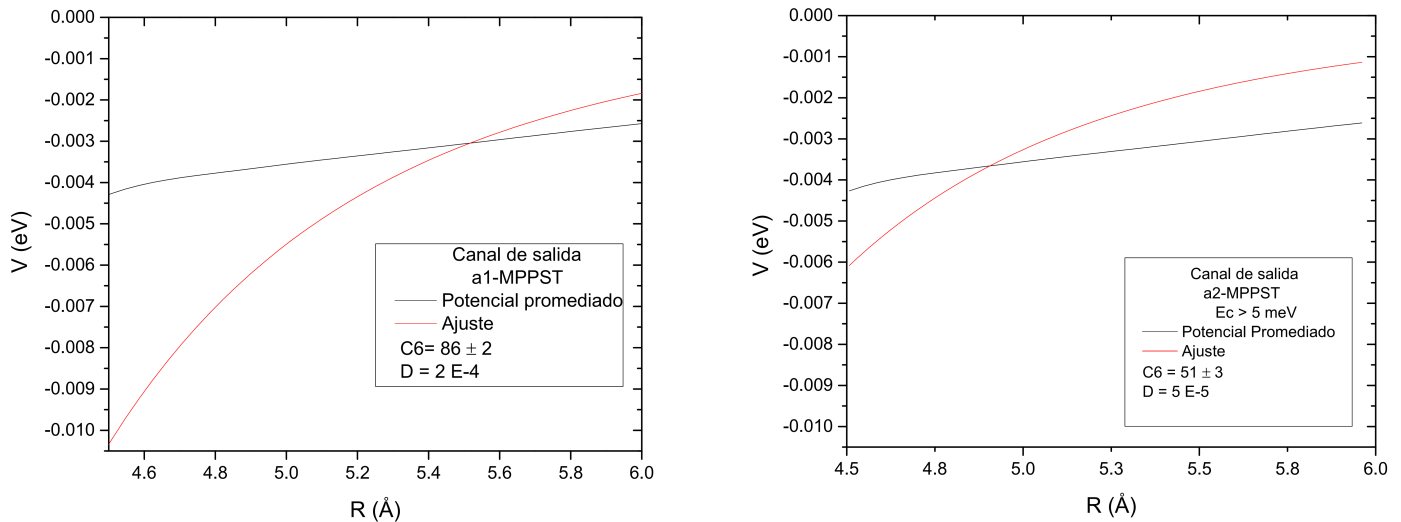


Figura 16. Comparación de los ajustes obtenidos mediante a1-MPPST (panel superior) y a2-MPPST (panel inferior) en la región de energías de colisión superiores a 5 meV del canal de salida.

## REFERENCIAS

- [1] Langer, W. D. and Glassgold, A. E. *Astron. J.* **352**, 123 (1990).
- [2] Martin-Pintado, J., Bachiller, R., and Fuente, A. *A&A* **254**, 315 (1992).
- [3] Schilke, P., Walmsley, C. M., des Forêts, G. P., and Flower, D. R. *A&A* **293**, 321 (1997).
- [4] Larregaray, P., Bonnet, L., and Rayez, J. C. *J. Chem. Phys.* **127**(8), 084308 (2007).
- [5] Rivero-Santamaría, A. PhD thesis, Université Lille 1, InSTEC, (2013).
- [6] Rivero-Santamaría, A., Dayou, F., Rubayo-Soneira, J., and Monnerville, M. *Chem. Phys. Lett.* **610-611** 08 (2014).
- [7] Solomon, P. M. and Klemperer, W. *Astroph. J.* **178**, 389–422 (1972).
- [8] Turner, J. L. and Dalgarno, A. *Astroph. J.* **213**, 386–389 (1977).
- [9] Millar, T. J. *Ap. Space Sci.* **72**, 509–517 (1980).
- [10] McCarthy, M., Gottlieb, C., and Thaddeus, P. *Mol. Phys.* **101**(4-5), 697–704 (2003).
- [11] Wilson, R., Penzias, A., Jefferts, K., Kutner, M., and Thaddeus, P. *ApJ* **167**, L97 (1971).
- [12] Guillet, V., Jones, A. P., and P. des Forêts, G. *A&A* **497**(1), 145–153 (2009).
- [13] Gusdorf, A., Cabrit, S., Flower, D. R., and des Forêts, G. P. *A&A* **482**(3), 809–829 (2008).
- [14] López-Sepulcre, A., Walmsley, C., et al. *A&A* **526** (2011).
- [15] López-Sepulcre, A., Watanabe, Y., Sakai, N., Furuya, R., Saruwatari, O., and Yamamoto, S. *The Astrophysical Journal* **822**(2), 85 (2016).
- [16] Duarte-Cabral, A., Bontemps, S., Motte, F., et al. *A&A* **570** (2014).
- [17] Le Picard, S., Canosa, A., des Forêts, G. P., Rebrion-Rowe, C., and Rowe, B. *A&A* **372**(3), 1064–1070 (2001).
- [18] Gomez Martin, J. C., Blitz, M. A., and Plane, J. M. C. *Chem. Phys.* **11**, 671–678 (2009).
- [19] Larsson, B., Liseau, R., et al. *A&A* **466**(3), 999–1003 (2007).
- [20] Karska, A., Wampfler, S., et al. *A&A* **552** (2013).
- [21] Dayou, F., Larregaray, P., Bonnet, L., Rayez, J. C., Arenas, P., and González-Lezana, T. *J. Chem. Phys.* **128**, 174307 (2008).
- [22] Dayou, F. and Spielfiedel, A. *J. Chem. Phys.* **119**, 4237 (2003).
- [23] Mick, H. J. and Roth, P. *J. Phys. Chem.* **98**(20), 5310–5313 (1994).
- [24] Casavecchia, P. *Rep. Prog. Phys.* **63**(3), 355 (2000).
- [25] Dayou, F., Duflot, D., Rivero-Santamaría, A., and Monnerville, M. *J. Chem. Phys.* **139** (2013).
- [26] Daranlot, J., Jorfi, M., Xie, C., Bergeat, A., Costes, M., Caubet, P., Xie, D., Guo, H., Honvault, P., and Hickson, K. *Sci* **334**(6062), 1538–1541 (2011).
- [27] Bulut, N., Roncero, O., Jorfi, M., and Honvault, P. *J. Chem. Phys.* **135**(10), 104307 (2011).
- [28] Jorfi, M., Bussery-Honvault, B., Honvault, P., Stoecklin, T., Larregaray, P., and Halvick, P. *J. Phys. Chem. A* **114**(28), 7494–7499 (2010).
- [29] Jorfi, M. and Honvault, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8414–8421 (2011).
- [30] Jorfi, M., Honvault, P., Bargueño, P., González-Lezana, T., Larregaray, P., Bonnet, L., and Halvick, P. *J. Chem. Phys.* **130**, 184301 (2009).
- [31] Bussery-Honvault, B. and Dayou, F. *J. Phys. Chem.* , 113 (2009).

- [32] Pechukas, P. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **32**(1), 159–177 (1981).
- [33] Light, J. C. *J. Chem. Phys.* **40**(11), 3221–3229 (1964).
- [34] Larregaray, P., Bonnet, L., and Rayez, J. C. *J. Phys. Chem. A* **110**(4), 1552–1560 (2006).
- [35] Langevin, P. *Ann. Chim. Phys.* **5**, 245 (1905).
- [36] Rivero-Santamaria, A., Gonzalez-Martinez, M. L., Gonzalez-Lezana, T., Rubayo-Soneira, J., Bonnet, L., and Larregaray, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8136–8139 (2011).
- [37] Levine, R. D. *Molecular Reaction Dynamics*. Cambridge University, (2005).
- [38] Dunham, J. L. *Phys. Rev.* **41**, 721–731 Sep (1932).
- [39] Bonnet, L. and Rayez, J. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2383–2400 (1999).
- [40] Child, M. S. *Semiclassical Mechanics with Molecular Applications*. Clarendon Press: Oxford, (1991).
- [41] Nougier, J. P. *Methodes de Calcul Numerique*. Masson: Paris, (1983).
- [42] Zanchet, A., Halvick, P., Rayez, J. C., Bussery-Honvault, B., and Honvault, P. *J. Chem. Phys.* **126**, 184308 (2007).
- [43] Graff, M. and Wagner, A. *J. Chem. Phys.* **92**, 2423 (1990).
- [44] Chase, M., Curnutt, J., Downey, J., Valenzuela, E., et al. *J. Phys. Chem.* , 695 (1982).
- [45] Press, W. H., Teukolsky, S. A., and Vetterling, W. T. *NUMERICAL RECIPES: The Art of Scientific Computing. Third Edition*. Cambridge University Press, (2007).
- [46] Bonnet, L. and Rayez, J. C. *J. Chem. Phys.* **102** (1995).
- [47] Bonnet, L. and Rayez, J. C. *Chem. Phys.* **201**(1), 203–214 (1995).
- [48] Larregaray, P., Bonnet, L., and Rayez, J. C. *Journal of Chemical Physics* **114**(8), 3349–3364 (2000).
- [49] Álvarez, M., Guerra, A., and Lau, R. *Matemática Numérica*. Editorial Félix Varela. La Habana. Cuba, (2007).
- [50] Wakelam, V., Herbst, E., et al. *The Astrophysical Journal Supplement Series* **199**(1), 21 (2012).
- [51] Woodall, J., Agúndez, M., Markwick-Kemper, A., and Millar, T. *A&A* **466**, 1197–1204 (2007).
- [52] Siegel, A. and Schultz, A. *J. Chem. Phys.* **76**(9), 4513–4527 (1982).
- [53] Roach, A. *Chem. Phys. Lett.* **6**(4), 389 – 392 (1970).
- [54] Kalogerakis, K. S. and Zare, R. N. *J. Chem. Phys.* **104**(20), 7947–7964 (1996).