

# IONIZACIÓN SIMPLE DE MOLÉCULAS DE AGUA POR IMPACTO ELECTRÓNICO.

C. R. Stia<sup>(1)</sup>, O. A. Fojón<sup>(1,2)</sup> y R. D. Rivarola<sup>(1,2)</sup>

(1) Instituto de Física Rosario, CONICET-UNR, Av. Pellegrini 250, 2000 Rosario, Argentina

(2) Escuela de Ciencias Exactas y Naturales, Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, UNR  
e-mail: [stia@fceia.unr.edu.ar](mailto:stia@fceia.unr.edu.ar)

En este trabajo se calculan secciones eficaces diferenciales de ionización de moléculas de agua por impacto de electrones a través de un modelo mecánico-cuántico de primer orden. Los orbitales moleculares del agua se describen como combinación lineal de orbitales atómicos mediante la aplicación del método CNDO (Complete Neglected Differential Overlap). Alternativamente, se utiliza la ley de aditividad de Bragg donde las secciones eficaces de la molécula se obtienen sumando las secciones eficaces de los átomos que la conforman. Se introducen cargas efectivas para describir el estado del continuo del electrón eyectado.

In this work, theoretical differential cross sections for ionization of water molecules by electron impact are studied. A quantum-mechanical first order model is proposed here. The bound state of the molecular target is described as a linear combination of atomic orbitals by using the CNDO (Complete Neglected Differential Overlap) method. Alternatively, the Bragg's additivity rule is used. Effective charges are introduced to describe the continuum state of the ejected electron.

## I. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se estudia la ionización simple de moléculas de agua por impacto de electrones rápidos. Estas reacciones poseen importantes aplicaciones en diversos campos como astrofísica, fusión nuclear controlada, física del plasma y, en particular, en biología dado que las células están compuestas mayoritariamente por agua. Entonces, para comprender el comportamiento de la materia biológica bajo la acción de radiaciones ionizantes resulta necesaria la descripción mecánico-cuántica de las diferentes reacciones asociadas a la interacción de los electrones eyectados (secundarios y terciarios) con las moléculas de agua y otras especies producidas en el tejido biológico.

Desde el punto de vista experimental, existen numerosas mediciones de secciones eficaces totales de ionización de H<sub>2</sub>O por impacto de electrones<sup>1-3</sup> y en menor proporción de secciones doble y simple diferenciales<sup>4-7</sup>.

En general, un tratamiento teórico riguroso del proceso de ionización de blancos moleculares no es una tarea sencilla. Una de las mayores dificultades que se encuentran es la representación del estado del continuo coulombiano del electrón eyectado en el campo del blanco molecular residual. Por lo tanto, es necesario desarrollar modelos aproximados con el objeto de describir este tipo de procesos.

En lo que se refiere a las reacciones (e,2e) con moléculas de agua, se han desarrollado códigos semi-empíricos para la obtención de los observables correspondientes. Los métodos *ab-initio* obtenidos hasta ahora son escasos<sup>8</sup> y presentan generalmente sólo un acuerdo cualitativo con las experiencias. Recientemente, se ha desarrollado un modelo teórico en el marco de la aproximación de onda distorsionada que presenta muy buen acuerdo con las experiencias disponibles<sup>9</sup>.

En el presente trabajo se calculan secciones eficaces simple y doble diferenciales de ionización de moléculas

de agua por impacto electrónico. Se emplean dos aproximaciones sencillas que permiten obtener las secciones eficaces moleculares a partir de secciones eficaces atómicas. Se utilizan unidades atómicas salvo indicación en contrario.

## II. TEORÍA

### Cálculo de secciones eficaces moleculares

En esta sección se presentan dos aproximaciones sencillas para determinar las secciones eficaces diferenciales de ionización de blancos moleculares. Ambas aproximaciones fueron empleadas previamente en reacciones de ionización por impacto de iones mostrando un muy buen acuerdo con las experiencias disponibles<sup>10</sup>. La más simple de ellas es la denominada regla de aditividad de Bragg. En esta aproximación se considera que la molécula está formada por átomos no interactuantes entre sí. En este marco, las secciones eficaces doble diferenciales (SEDD) de ionización de moléculas se obtienen como suma de las correspondientes secciones eficaces de ionización de los átomos que la conforman. En particular, para moléculas de agua como blanco se tiene que:

$$\sigma^{(2)}(H_2O) = 2\sigma^{(2)}(H) + \sigma^{(2)}(O) \quad (1)$$

Claramente, bajo estas hipótesis, el carácter molecular del blanco es ignorado. Para el cálculo de las secciones eficaces de oxígeno atómico se considera la ionización simple desde cada orbital inicial suponiendo los restantes electrones como "congelados" en su correspondiente orbital.

Un método alternativo en la obtención de secciones eficaces moleculares consiste en utilizar la aproximación MO LCAO (Molecular Orbitals from a Linear Combination of Atomic Orbitals) para describir los orbitales moleculares del blanco como combinación lineal de orbitales atómicos. Desde el punto de vista numérico, la resolución de las ecuaciones diferenciales que se ob-

tienen con este método, no es una tarea simple. Por esta razón, se desarrollaron modelos a proximados que simplifican la evaluación de estas ecuaciones. En particular, en este trabajo se utiliza el método CNDO (Complete Neglected Differential Overlap)<sup>11,12</sup> que permite obtener los coeficientes de la combinación lineal despreciando completamente las integrales de solapamiento entre los orbitales atómicos de la base. En la Tabla 1 se muestran los módulos al cuadrado de estos coeficientes para el caso particular de H<sub>2</sub>O en su estado fundamental<sup>12</sup>. No es difícil demostrar que, bajo las hipótesis del método CNDO, las SEDD de cada orbital molecular resultan combinación lineal de las SEDD atómicas. Para el caso del agua se tiene que:

$$\sigma^{(2)}(1b_1) = 1.0 \sigma^{(2)}(O2p)$$

$$\sigma^{(2)}(3a_1) = 0.72 \sigma^{(2)}(O2p) + 0.17 \sigma^{(2)}(H1s) + 0.10 \sigma^{(2)}(O2s)$$

$$\sigma^{(2)}(1b_2) = 0.59 \sigma^{(2)}(O2p) + 0.41 \sigma^{(2)}(H1s)$$

$$\sigma^{(2)}(2a_1) = 0.74 \sigma^{(2)}(O2s) + 0.25 \sigma^{(2)}(H1s)$$

$$\sigma^{(2)}(1a_1) = 1.0 \sigma^{(2)}(O1s)$$

Finalmente, la SEDD para el estado fundamental de la molécula de agua se obtiene sumando las SEDD parciales precedentes ponderadas con el número de ocupación de cada orbital molecular.

#### Cálculo de secciones eficaces atómicas

En esta sección se considera el proceso de ionización por impacto electrónico de blancos atómicos.

La SEDD viene dada por

$$\sigma^{(2)} = \frac{d^2 \sigma}{d\Omega_e dE_e} = (2\pi)^4 \frac{k_e k_s}{K_i} \int d\Omega_s |T_{if}|^2 \quad (2)$$

donde  $\mathbf{K}_i$ ,  $\mathbf{k}_s$  y  $\mathbf{k}_e$  son los momentos de los electrones incidente, dispersado y eyectado, respectivamente, medidos desde el centro de masas del sistema.  $\Omega_s$  y  $\Omega_e$  representan los ángulos sólidos correspondientes a los dos electrones en el canal final y  $E_e$ , la energía del electrón eyectado.

El elemento de matriz de transición en la versión *prior* viene dado por

$$T_{if} = \langle \Psi_f^- | V_i | \Psi_i \rangle \quad (3)$$

donde  $\Psi_f^-$  y  $\Psi_i$  son las funciones de onda final e inicial, respectivamente, con correctas condiciones de contorno y  $V_i$  es la perturbación en el canal inicial. La función de onda inicial  $\Psi_i$  se elige como el producto de una onda plana para el electrón incidente y una función de onda correspondiente al estado ligado,  $\varphi_{nlm}$ ,

Orbital molecular	% atómico
1b <sub>1</sub>	1.00 O2p
3a <sub>1</sub>	0.72 O2p
	0.17 H1s
	0.10 O2s
1b <sub>2</sub>	0.59 O2p
	0.41 H1s
2a <sub>1</sub>	0.74 O2s
	0.25 H1s
1a <sub>1</sub>	1.00 O1s

**Tabla 1:** Porcentajes atómicos de los orbitales de H<sub>2</sub>O según el método CNDO. La configuración electrónica del estado fundamental es  $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$ .

$$\Psi_i(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = e^{i\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{r}_a} \varphi_{nlm} \quad (4)$$

donde  $\mathbf{r}_a$  y  $\mathbf{r}_b$  representan los vectores posición del electrón incidente y eyectado, respectivamente, en un sistema de referencia fijo al núcleo blanco (el eje z se toma en la dirección de incidencia).

En el caso de H atómico como blanco, se considera la ionización desde el estado fundamental. Para la descripción de las secciones eficaces correspondientes a oxígeno atómico se utiliza el modelo de electrón activo<sup>13</sup> y en una primera aproximación se desprecia la influencia de los electrones pasivos con el electrón incidente. Por lo tanto, el problema se reduce en el canal final a un sistema de tres cuerpos en interacción (electrón incidente, electrón dispersado y el ion residual). Como función de onda del estado ligado inicial se utiliza la aproximación de Hartree-Fock<sup>14</sup>.

La interacción residual proyectil-blanco  $V_i$  resulta

$$V_i = \frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_a} \quad (5)$$

con  $\mathbf{r}_{ab} = \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b$ . Esta interacción decae asintóticamente a cero más rápidamente que un potencial coulombiano.

La función de onda final  $\Psi_f^-$ , en primera aproximación de Born, se describe mediante

$$\Psi_f^- \cong (2\pi)^{-3} \exp(i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}_a + i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_b) \times C(\alpha_{eT}, \mathbf{k}_e, \mathbf{r}_b) \quad (6)$$

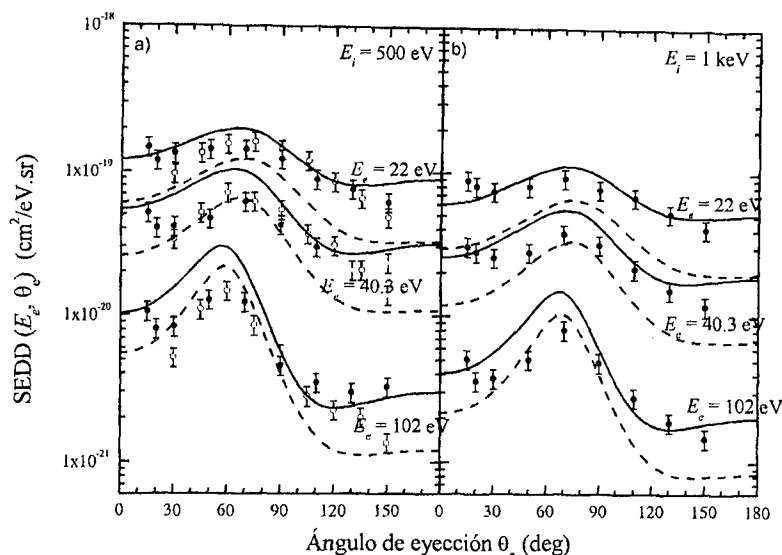
$C(\alpha, \mathbf{k}, \mathbf{r})$  representa la función del continuo coulombiano para el electrón eyectado que viene dada por la siguiente expresión:

$$C(\alpha, \mathbf{k}, \mathbf{r}) = \Gamma(1 - i\alpha) \exp(-\pi\alpha / 2) \times {}_1F_1(i\alpha; 1; -i(kr + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})) \quad (7)$$

con

$$\alpha_{eT} = -Z/k_e$$

En los cálculos aquí presentados se realizan alternativamente dos elecciones para la carga de distorsión Z



**Figura 1:** SEDD de moléculas de agua en función del ángulo del electrón ionizado para energías de eyección  $E_e = 22, 40.3$  y  $102 eV$ . (a)  $E_i = 500 eV$  (b)  $E_i = 1 KeV$ . Las curvas representan resultados teóricos CNDO.  $Z=1$ , línea continua,  $Z=Z_b$ , línea discontinua. Experiencias de Bolorizadeh y Rudd<sup>5</sup>, círculos llenos. Experiencias de Opal et al<sup>4</sup>, círculos abiertos.

en el canal final. Una de ellas consiste en tomar  $Z=1$ , es decir, se supone que el electrón activo se mueve en el campo coulombiano del núcleo blanco totalmente apantallado por los electrones pasivos. Evidentemente, esta elección de  $Z$  es válida para distancias suficientemente grandes. Como una segunda opción, se considera una carga efectiva  $Z=Z_b$  como previamente fue sugerido por Belkić y colaboradores<sup>15</sup>. Así, la carga efectiva del blanco se elige en relación a la energía  $\epsilon_l$  del estado ligado inicial correspondiente a un potencial hidrogenoico, esto es,

$$Z = Z_b = (-2n^2 \epsilon_l)^{1/2} \quad (8)$$

con  $n$ , el número cuántico principal.

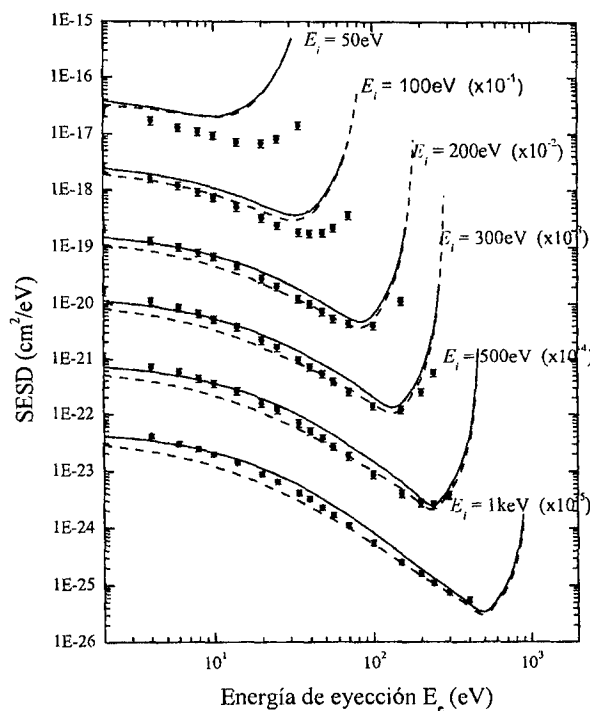
### III. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

#### Sección eficaz doble diferencial

En las Figuras 1(a) y 1(b) se muestran SEDD de ionización de moléculas de agua por impacto de electrones en función del ángulo del electrón emitido para diversas energías de eyección. En la Fig. 1(a), la energía de incidencia es  $E_i = 500 eV$  mientras que en la Fig. 1(b),  $E_i = 1 keV$ . Se incluyen, además, resultados experimentales extraídos de los trabajos de Opal et al<sup>4</sup> y de Bolorizadeh y Rudd<sup>5</sup>. Se observa que, a las energías consideradas, las SEDD calculadas por los métodos de Bragg y CNDO no difieren apreciablemente entre sí. Por este motivo en este trabajo sólo se muestran SEDD correspondientes a la aproximación CNDO.

En general, puede observarse que los resultados teóricos obtenidos muestran un buen acuerdo con las experiencias. A bajas energías de eyección, el acuerdo mejora cuando se utiliza la carga asintótica ( $Z=1$ ) en la descripción del continuo coulombiano del electrón emitido. Por el contrario, a medida que la energía de eyección aumenta, la mejor descripción se obtiene mediante el empleo de cargas efectivas  $Z_b$ . Si se considera el apantallamiento total, se tiene una notable sobreestimación del pico binario cuando  $E_e$  crece. Este comportamiento po-

dría interpretarse del siguiente modo: cuando la energía de eyección aumenta, disminuye la longitud de onda de De Broglie asociada al electrón emitido y por lo tanto, se podría concluir que las regiones relevantes de interacción son las pertenecientes a las pequeñas distancias.



**Figura 2.** SEDD de moléculas de agua por impacto de electrones en función de la energía  $E_e$  del electrón ionizado. Misma notación que en la Figura 1. Las potencias entre paréntesis expresan los factores de escala con que se afectaron las SEDD para una mejor representación.

Actualmente se estudia la inclusión de cargas dinámicas apropiadas en el estado del continuo coulombiano de manera de lograr una mejor descripción de las experiencias en todas las geometrías.

### Sección eficaz simple diferencial

Las secciones eficaces simple diferenciales (SESD) de ionización se obtienen integrando la ecuación (2) sobre las coordenadas angulares correspondientes al electrón eyectado:

$$\sigma^{(1)} = \frac{d\sigma}{dE_e} = \int d\Omega_e \frac{d^2\sigma}{d\Omega_e dE_e} \quad (9)$$

En la figura (2) se muestran SESD de ionización por impacto de electrones de H<sub>2</sub>O calculadas con el método CNDO en función de la energía de eyección  $E_e$  en un amplio rango de energías de incidencia. Los datos experimentales incluidos corresponden a las mediciones realizadas por Bolorizadeh y Rudd<sup>5</sup>. De la comparación resulta que el modelo teórico aquí propuesto muestra discrepancias con los datos experimentales a las energías de incidencia más bajas. Sin embargo, a medida que  $E_i$  crece, el acuerdo mejora. Nuevamente, la mejor descripción a bajas energías de eyección se obtiene con el empleo de la carga asintótica para el continuo coulombiano del electrón ionizado mientras que la utilización de cargas efectivas  $Z_b$ , resulta apropiada para describir la región de energías de emisión altas. Esto está en claro acuerdo con lo mostrado en la Fig. (1) para las secciones eficaces doble diferenciales.

### IV. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue parcialmente financiado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (BID 802/OC-AR PICT N° 03-04262) y por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina.

### Referencias

- 1 - Djuric, N. et al, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **83** R7 (1988).
- 2 - Schutten, J. et al, *J. Chem. Phys.* **44** 3924 (1966).
- 3 - Straub, H. C. et al, *J. Chem. Phys.* **108** 109 (1998).
- 4 - Opal, C. B. et al, *At. Data* **4** 209 (1972).
- 5 - Bolorizadeh, M. A. y Rudd, M. E., *Phys. Rev. A* **33** 882 (1985).
- 6 - Oda, N., *Radiat. Res.* **64** 80 (1975).
- 7 - Vroom, D. A. y Palmer, R. L., *J. Chem. Phys.* **66** 3720 (1977).
- 8 - Long, K. A. et al, *J. Chem. Phys.* **91** 1569 (1989).
- 9 - Champion, C. et al, *Phys. Rev. A* **65** 022710 (2001).
- 10 - Galassi, M. E. et al, *Phys. Rev. A* **62** 022701 (2000).
- 11 - Pople J. A. et al, *J. Chem. Phys.* **43** S129 (1965).
- 12 - Siegbahn, K. et al, *ESCA Applied to Free Molecules (Nort Holland, Amsterdam) (1969)*.
- 13 - Fainstein, P. et al *J. Phys. B: At Mol. Opt. Phys* **21** 287 (1988).
- 14 - Clementi, E. y Roetti, C., *At. Data Nucl. Data Tables* **14** 177 (1974).
- 15 - Belkic, D et al, *Phys. Rep.* **56** 279 (1979).