

IONIZACIÓN DE MOLÉCULAS AGUA LÍQUIDA POR IMPACTO DE ELECTRONES RÁPIDOS

LIQUID WATER MOLECULE IONIZATION BY FAST ELECTRON IMPACT

M.L. de Sanctis*¹, O. Fojón¹, C. Stia¹, R. Vuilleumier² and M.-F. Politis³

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

²LPTMC, Université P/M Curie, 4 place Jussieu, 75005, Paris, France

³IMPMC, Université P/M Curie, Campus Boucaut, 140 rue de Lourmel, 75015, Paris, France

e-mail: mldesanc@fceia.unr.edu.ar

Recibido 28/02/11; aprobado 08/06/11

En este trabajo estudiamos la ionización simple de moléculas de agua en estado líquido por impacto de electrones rápidos en una geometría coplanar. Se calculan secciones eficaces múltiples diferenciales a través de un modelo de primer orden usando una aproximación de electrones independientes. Por primera vez en este tipo de estudios, la función de onda ligada para una molécula individual en fase líquida se obtiene a través de un formalismo de orbitales de Wannier. Se encuentra un buen acuerdo con resultados teóricos previos así como con datos experimentales para la fase gaseosa, observándose en nuestros resultados las principales características físicas presentes en estos experimentos tales como los picos binario y de retroceso.

Palabras Claves: ionización, agua, IB_1 , binario, retroceso.

In this paper a theoretical study of single ionization of water molecules in liquid phase by impact of fast electrons in a coplanar geometry is presented. Multiple differential cross sections are computed through a first order model in the framework of an independent electron approximation. For the first time in this kind of study, the wavefunctions for a single water molecule in the liquid phase are computed through a Wannier orbital formalism. A comparison with previous theoretical and experimental results, the latter corresponding to the gas phase, shows a good agreement. The main physical features of the reaction (such as binary and recoil peaks) present in measurements for vapor are also observed in the present theoretical predictions.

Key Words: ionization, water, IB_1 , binary, recoil.

I. INTRODUCCIÓN

La ionización simple de moléculas de agua es una de las reacciones básicas de la Física Atómica y Molecular, de relevancia además en física médica y radiobiología. En particular, la ionización por impacto de electrones de moléculas de agua en estado gaseoso ha sido objeto de numerosos trabajos⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾, pero sólo unos pocos se dedican a las moléculas en fase líquida⁽⁴⁾⁽⁵⁾. Sin embargo, el estudio de esta fase es fundamental para entender el daño que provocan las radiaciones ionizantes al atravesar los tejidos vivos, puesto que la materia biológica está constituida principalmente por agua. Una simplificación frecuente, es tratar a las moléculas de agua presentes en las células vivas en fase líquida como si estuvieran en la fase gaseosa. Por esto resulta necesaria una descripción más realista, ya que ambas fases presentan características físicas muy diferentes.

El objetivo principal de este trabajo es la obtención de observables de la reacción en fase líquida mediante un modelo sencillo que describa las principales características físicas del proceso. Nos ocupamos de las secciones eficaces múltiples diferenciales (SEMD) dado

que son los observables que brindan la información física más detallada de la reacción. Por otra parte, las mismas resultan de suma utilidad en el desarrollo de diversos códigos de simulación de tipo Monte Carlo para estudiar la composición y mecanismos responsables de la traza provocada por el pasaje de las radiaciones ionizantes. Presentamos un modelo perturbativo de primer orden obtenido en el marco de una aproximación de electrones independientes. Consideramos una geometría coplanar en la cual los electrones incidente, eyectado y dispersado yacen en el plano de la colisión (definido por las direcciones de incidencia y dispersión), así como condiciones cinemáticas asimétricas para los electrones eyectado y dispersado. Por primera vez en este tipo de estudio de la fase líquida, se recurre a un formalismo de orbitales de Wannier⁽⁶⁾ para describir el estado ligado de una molécula individual de agua.

Es sabido que la emisión electrónica es más probable en la dirección de la transferencia de momento \vec{q} , lo cual puede atribuirse a un mecanismo de colisión binaria entre el electrón proyectil y el electrón activo. En las SEMD cuánticas este mecanismo clásico de ionización se relaciona con la presencia del llamado *pico binario*,

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

siendo una de las características físicas más importantes de las SEMD. Para electrones activos provenientes de orbitales p , este pico puede separarse en dos lóbulos simétricos respecto a \vec{q} . Otra característica física importante es el *pico de retroceso* observado aproximadamente en la dirección opuesta a la del pico binario y, en general, menos prominente que este último. En este trabajo estudiamos la presencia de estos picos característicos en la fase líquida.

Se utilizan unidades atómicas (a.u.) a menos que se especifique lo contrario.

II. TEORIA

En el marco de un modelo de electrones independientes, utilizamos una aproximación de electrón activo. La misma consiste en aceptar que durante la colisión uno de los electrones se ioniza (electrón activo) mientras que los otros electrones restantes del blanco (electrones pasivos) permanecen *congelados* en sus orbitales iniciales. Esta aproximación, empleada con éxito en numerosos trabajos que tratan con blancos multielectrónicos⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾ e inclusive con agua líquida⁽⁵⁾, supone que el tiempo efectivo de colisión a altas energías de impacto es mucho menor que el tiempo de relajación del blanco. Así, el problema multielectrónico se reduce a un problema monoeléctrico.

Las SEMD para el electrón activo en una geometría coplanar, para una orientación molecular determinada, se obtienen como:

$$\frac{d\sigma}{dE_e d\Omega_e d\Omega_s d\Omega_{mol}} = N(2\pi)^4 \frac{k_s k_e}{k_i} \left| \langle \Psi_f^- | V_i | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (1)$$

donde Ψ_i y Ψ_f^- son las funciones de onda inicial y final (la última con condiciones asintóticas de onda entrante), respectivamente, E_e es la energía de eyección y V_i es la perturbación en el estado inicial. \vec{k}_i , \vec{k}_e y \vec{k}_s son los vectores momento correspondientes a los electrones incidente, eyectado y dispersado, respectivamente, mientras que $d\Omega_{mol} = \sin\beta d\alpha d\beta d\gamma$ donde α , β , γ son los ángulos de Euler. Como no se tiene en cuenta el intercambio, $N=2$ representa el número de electrones en el orbital considerado.

La función de onda inicial se elige como:

$$\Psi_i = \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{R}}}{(2\pi)^{3/2}} \Phi(\vec{r}) \quad (2)$$

donde \vec{R} y \vec{r} son los vectores posición del electrón incidente y del electrón activo, respectivamente, con respecto al centro de masa de la molécula. $\Phi(\vec{r})$ describe al orbital molecular inicial del agua líquida. Esta fase se simula con 128 moléculas de agua en una caja de 30 a.u. a 300K bajo condiciones periódicas. Los orbitales del agua líquida se construyen en base a orbitales deslocalizados de Kohn-Sham mediante las funciones de máxima localización de Wannier⁽⁶⁾. De esta manera se obtienen orbitales moleculares *efectivos* similares a los de la molécula de agua aislada. Este procedimiento

genera orbitales $1B_1$ con una energía de ligadura media de $-8,2$ eV.

La función de onda exacta final se aproxima por:

$$\Psi_f^- \approx \frac{e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}} C(\nu, \vec{k}_e; \vec{r}) \quad (3)$$

donde el electrón dispersado (rápido) se representa por una onda plana, y la función coulombiana:

$$C(\nu, \vec{k}_e; \vec{r}) = \Gamma(1 - i\nu) e^{-\frac{\pi\nu}{2}} \frac{e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}} {}_1F_1(i\nu, 1; -i(k_e r + \vec{k}_e \cdot \vec{r}))$$

describe al electrón ionizado en el campo del blanco residual a distancias asintóticamente grandes, siendo ${}_1F_1$ la función hipergeométrica confluyente y $\nu = -Z^*/k_e = -1/k_e$ el parámetro de Sommerfeld. La elección de la carga $Z^*=1$ se hace para representar la interacción del electrón eyectado con el blanco residual a distancias asintóticas, dando cuenta así del apantallamiento total de las cargas nucleares que provocan los electrones pasivos para distancias muy alejadas del blanco.

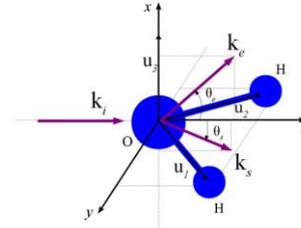


Figura 1: Orientación molecular estudiada.

La perturbación en el canal inicial está dada por:

$$V_i = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} - \frac{1}{R} \quad (4)$$

Se desprecia la distribución de cargas de los núcleos y los electrones pasivos en la molécula, considerando una interacción media entre el proyectil y estas partículas de carga efectiva igual a la unidad.

Integrando la Ec.(1) sobre los ángulos de Euler se obtienen secciones promediadas en todas las orientaciones moleculares. Las cuadraturas requeridas se llevan a cabo numéricamente.

III. RESULTADOS

Presentamos SEMD para la ionización del orbital $1B_1$ de moléculas de agua en estado líquido.

En las Fig. 2 y 3 mostramos resultados para energía de incidencia $E_i=250$ eV, energía de eyección $E_e=5$ eV y ángulos de dispersión $\theta_s=0^\circ$ y $\theta_s=15^\circ$, respectivamente. Consideramos una orientación de la molécula en la cual el plano molecular es normal al de colisión (ver Fig. 1). Como no se dispone de experimentos a orientaciones moleculares fijas para la fase líquida, comparamos nuestros resultados con predicciones para la fase gaseosa⁽¹⁰⁾, correspondientes también a un modelo de primer orden pero en el cual los orbitales de las moléculas de vapor de agua se representan a través de orbitales de Moccia⁽¹¹⁾ centrados en el átomo de

oxígeno. Para ello presentamos nuestros resultados sin la contribución del término $1/R$ del potencial perturbativo (ver Ec. 4) ya que dichos cálculos para la fase gaseosa no la incluyen. Esto es, incluimos

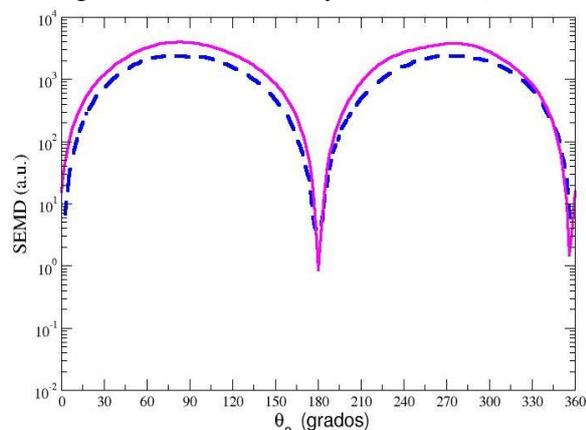


Figura 2: SEMD per electron del orbital $1B_1$ para la orientación molecular de la Fig. 1. $E_i=250\text{eV}$, $E_e=5\text{eV}$ y $\theta_s=0^\circ$. —, resultados presentes para fase líquida. - - -, resultados fase gaseosa⁽¹⁰⁾.

solo el término $1/|\vec{r}-\vec{R}|$ que tiene en cuenta la interacción electrón incidente-electrón activo. La misma es crucial para describir el mecanismo de colisión clásico que da lugar al pico binario. Por otra parte y como veremos más adelante, el término $1/R$ es de suma relevancia para representar adecuadamente el pico de retroceso.

En la Fig. 2 se muestran nuestros resultados para $\theta_s=0^\circ$. Observamos un acuerdo cualitativo con las predicciones para la fase gaseosa⁽¹⁰⁾. Además, tanto los máximos ubicados en $\theta_e=90^\circ$ y 270° como los mínimos en $\theta_e=0^\circ$ y 180° se pueden interpretar en función del carácter espacial altamente dirigido del orbital $1B_1$. El mismo, para la orientación bajo estudio, yace en la dirección x (ver Fig. 1). Dado que el electrón activo se mueve en el estado ligado inicial con preferencia en esa dirección, la emisión resulta más favorable en la misma.

En este caso, $|\vec{q}|$ es pequeño ($q=0.11\text{a.u.}$) y la distribución angular de los electrones eyectados se asemeja a la de fotoelectrones. Por el contrario, para $\theta_s=15^\circ$ (Fig. 3), $|\vec{q}|$ es grande ($q=1.1\text{a.u.}$) y la ionización resulta esencialmente un fenómeno de colisión binaria electrón-electrón. Ahora los máximos relativos aparecen cerca de las direcciones de eyección preferencial clásica dadas por las posiciones de los picos binario y de retroceso. En la región binaria se observa un mínimo alrededor de la posición del pico binario clásico ($\theta_q=76.5^\circ$ y $\theta_{-q}=75.7^\circ$ para la fase líquida y la gaseosa, respectivamente (ver Fig.3)) que da lugar a una estructura de doble lóbulo en la región binaria. Se observa otro mínimo alrededor de $\theta_e=210^\circ$ que también aparece para la fase gaseosa pero de manera más pronunciada. Este comportamiento también puede atribuirse al fuerte carácter p propio del orbital $1B_1$. Su marcada direccionalidad desfavorece en este caso la

eyección electrónica en el sentido de \vec{q} y hacia atrás. Así, en la fase líquida se verifica también el conocido hecho de que las secciones de ionización dependen fuertemente de la distribución de momento inicial del

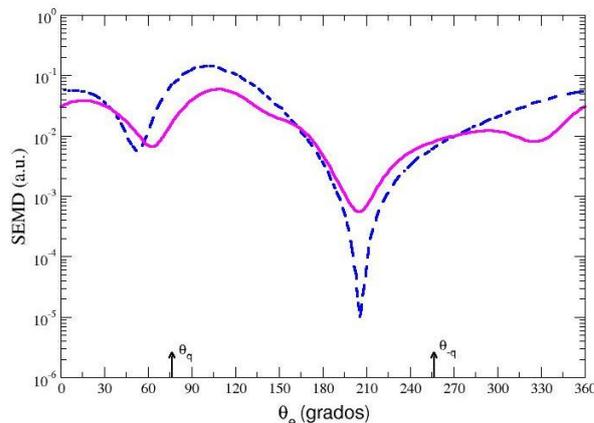


Figura 3: Ídem Fig.2 pero para $\theta_s=15^\circ$. Las flechas indican las posiciones angulares correspondientes a las direcciones de \vec{q} y $-\vec{q}$.

electrón activo o perfil de Compton⁽¹²⁾. Se encuentra un buen acuerdo cualitativo entre los resultados para las diferentes fases.

En la Fig. 4, mostramos la suma de las SEMD experimentales (en escala relativa) para los orbitales $1b_1$ y $3a_1$ ⁽¹³⁾ de vapor de agua, debido a que no se pueden resolver sus energías en la región del pico de retroceso. Los experimentos muestran las principales características asociadas a la reacción de ionización como son el pico binario y el de retroceso.

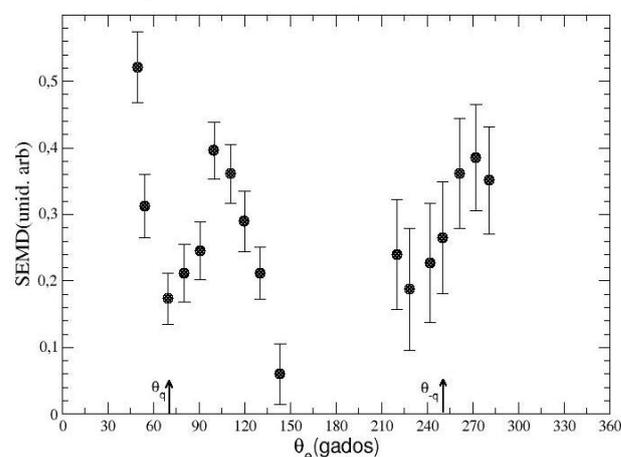


Figura 4: SEMD experimentales en escala relativa correspondientes a la suma de las contribuciones de los orbitales $1b_1$ y $3a_1$ de la fase gaseosa⁽¹³⁾. $E_i=250\text{eV}$, $E_e=10\text{eV}$ y $\theta_s=15^\circ$

En la Fig. 5 presentamos SEMD integradas en todas las orientaciones moleculares para energía de incidencia $E_i=250\text{ eV}$, de eyección $E_e=10\text{eV}$ y ángulo de dispersión $\theta_s=15^\circ$. Se muestran también resultados experimentales (en escala relativa) para el orbital $1b_1$ de la fase gaseosa⁽¹³⁾ (solo región binaria), junto a predicciones previas para ambas fases. Nuestros cálculos acuerdan cualitativamente con los experimentos describiendo la

estructura característica de doble lóbulo del orbital p . También acuerdan con cálculos previos de primer orden para la fase gaseosa⁽¹⁴⁾ en los que se incluye el término $1/R$ en la perturbación (modelo 1CW). De hecho, este

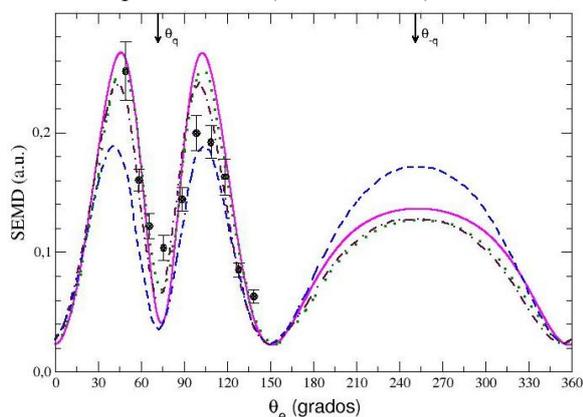


Figura 5: SEMD integradas en todas las orientaciones moleculares para el orbital $1B_1$. $E_i=250\text{eV}$, $E_e=10\text{eV}$ y $\theta_s=15^\circ$. —, resultados presentes para la fase líquida. ●, experimentos fase gaseosa⁽¹³⁾ (región binaria). - - -, 1CW fase gaseosa⁽¹⁴⁾. - . - ., FBA-CW fase gaseosa⁽⁵⁾. ..., FBA-CW fase líquida⁽⁵⁾.

término permite una adecuada descripción del pico de retroceso. Además se muestran resultados para ambas fases termodinámicas obtenidos en el marco del modelo FBA-CW⁽⁵⁾. En el mismo, las moléculas de agua en ambas fases se describen mediante funciones moleculares monocéntricas desarrolladas en base de funciones Gaussianas. Todos los resultados teóricos coinciden en la descripción de las estructuras binaria y de retroceso. Sin embargo, es sorprendente que las SEMD del modelo FBA-CW no difieran prácticamente entre las dos fases teniendo en cuenta que las propiedades físicas de las mismas son muy distintas. Por el contrario, se observan diferencias apreciables entre nuestros resultados y los correspondientes a la fase gaseosa dados por los modelos 1CW y FBA-CW. En particular, para el modelo 1CW la altura del doble lóbulo en la zona binaria es aproximadamente un 50% menor que los resultados de nuestro modelo para la fase líquida. Por último, se encuentra un muy buen acuerdo entre nuestras predicciones y las correspondientes a la aproximación FBA-CW, con pequeñas discrepancias en la estructura de doble lóbulo y la región del pico de retroceso. En general, en la región binaria los resultados para la fase líquida son mayores que los de la fase gaseosa, lo cual podría deberse a que el orbital $1B_1$ en estado líquido se encuentra más difundido, generando así mayores secciones eficaces. La mayor difusión del orbital se originaría por los efectos de polarización provocados por las moléculas del medio circundante⁽⁵⁾.

III. CONCLUSIONES

Estudiamos la ionización de moléculas de agua en estado líquido a través de un modelo perturbativo simple de primer orden usando una aproximación de electrones independientes. Por primera vez en este tipo de estudios,

el estado ligado de una única molécula de agua en la fase líquida se obtiene a través de un formalismo de orbitales de Wannier⁽⁶⁾. Nuestros resultados presentan las principales características físicas, observadas también en los experimentos para la fase vapor (tales como el pico binario y el pico de retroceso). Asimismo, muestran un muy buen acuerdo con cálculos previos para la fase líquida. Los resultados obtenidos validan así el uso de las funciones de onda empleadas aquí para describir una molécula en la fase líquida. Este hecho resulta alentador para extender el estudio a los otros orbitales del agua en estado líquido. Por otro lado, llama la atención que cálculos previos con el modelo FBA-CW para ambas fases sean prácticamente iguales dado que sus propiedades termodinámicas difieren notablemente. Esto pone en evidencia la necesidad de continuar estos trabajos describiendo de la forma más realista posible la fase líquida. De esta forma se podrá contar con SEMD confiables para dicha fase, que resulten de utilidad, p. ej., para el desarrollo de códigos de simulación de los eventos producidos por la acción de las radiaciones ionizantes sobre la materia biológica.

IV. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado parcialmente por la ANPCYT (PICT No. 01912) y el CONICET de la República Argentina (PIP No. 11220090101026).

Referencias

- 1 - Opal, C.B., E.C. Beaty, W.K. Peterson. *Data* **4**, 209 (1972).
- 2 - Straub, H.C. *et al*, *Phys. Rev. A*, **54**, 2146 (1996).
- 3 - Itikawa, Y., N.G. Mason. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34**, 1 (2005).
- 4 - Hafied, H. *et al*, *Chem. Phys. Lett.*, **439**, 55 (2007).
- 5 - Champion, C. *Phys. Med. Biol.*, **55**, 11 (2010).
- 6 - Hunt, P., M. Sprik and R. Vuilleumier. *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 68 (2003).
- 7 - Dal Capello, C. *et al*, *Phys. Rev. A*, **78**, 042702 (2008).
- 8 - Champion, C. *et al*, *Phys. Med. Biol.*, **55**, 6053 (2010).
- 9 - Stolterforht, N., R.D. DuBois, and R.D. Rivarola. *Electron Emission in Heavy Ion-Atom Collisions*, Ed., Springer, Berlin (1997).
- 10 - Champion, C., J. Hanssen and P.-A. Hervieux. *Phys. Rev. A*, **63**, 052720 (2001); *ibidem* **72**, 059906 (2005).
- 11 - Moccia, R. *J. Chem. Phys.* **40**, 2186 (1964).
- 12 - Fainstein, P.D., V.H. Ponce, R.D. Rivarola. *J. Phys. B*, **22**, 1207 (1989).
- 13 - Milne-Brownlie, D.S. *et al*, *Phys. Rev. A*, **69**, 032701 (2004).
- 14 - Champion, C. *et al*, *Phys. Rev. A*, **73**, 012717 (2006).