# IONIZACIÓN DE MOLÉCULAS DE AGUA POR IMPACTO ELECTRÓNICO

**Sanchez, María Victoria[1]; de Sanctis, María Laura[1,2]; Fojón, Omar[1,2].**

[1]**Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, Universidad Nacional de Rosario (UNR), Av. Pellegrini 250, (2000) Rosario, Argentina**
[2]**Instituto de Física Rosario (CONICET-UNR), Bvd. 27 de febrero 210 bis, (2000) Rosario, Argentina**.

*Palabras claves:* agua; ionización; sección eficaz.

## RESUMEN

Calculamos secciones eficaces triple diferenciales para la ionización simple de moléculas de agua en fase gaseosa por impacto de electrones veloces. Utilizamos un modelo perturbativo de primer orden y consideramos colisiones asimétricas en una geometría coplanar. El estado ligado inicial se representa mediante una combinación lineal de orbitales atómicos, para los cuales se utilizan combinaciones lineales de funciones Gaussianas y orbitales tipo Slater. Contrastamos los resultados obtenidos para las distintas representaciones y los comparamos con datos experimentales para fase gaseosa [3] y con resultados teóricos para ambas fases [1],[4]. Determinamos cuál de las representaciones es la adecuada para describir el estado ligado inicial.

## TEORÍA

En la aproximación de electrones independientes, las secciones eficaces de ionización simple del electrón activo para una orientación fija de la molécula (secciones eficaces 8 diferenciales) se obtienen como,

$$\sigma^{(8)}(\alpha,\beta,\gamma) = \frac{d\sigma}{dE_e d\Omega_e d\Omega_s d\Omega_{mol}} = N(2\pi)^4 \frac{k_s k_e}{k_i} \left|\langle \Psi_f^- | V_i | \psi_i \rangle\right|^2$$

Integrando sobre todas las orientaciones se obtienen las secciones eficaces 5 diferenciales,

$$\sigma^{(5)} = (1/8\pi^2) \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sigma^{(8)}(\alpha,\beta,\gamma) \sin\beta \, d\alpha \, d\beta \, d\gamma$$

Se considera una geometría coplanar en la cual el electrón activo es eyectado en el plano de colisión. En este caso las secciones 5 diferenciales se reducen a secciones triple diferenciales (TDCS), que describen la distribución angular de los electrones eyectados desde los orbitales moleculares. Los momentos de los electrones incidente y dispersado también están fijados.

El modelo utilizado para el cálculo de secciones diferenciales es perturbativo de primer orden. No se tienen en cuenta efectos de intercambio. Se considera N=2, que indica el número de electrones en el orbital.
La función de onda inicial es,

$$\psi_i = \frac{e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{R}}}{(2\pi)^{2/3}} \phi^j(\vec{r}_i') \qquad (1)$$

Donde $\phi(r_i')$ es el orbital molecular inicial. Los orbitales moleculares del agua gaseosa se representan mediante una combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA) [12] centrados en cada átomo de la molécula, para dar cuenta de manera aproximada su estructura de tres centros. Estos orbitales atómicos se representan con funciones gaussianas y con orbitales tipo Slater. Los de agua líquida están representados a través de un formalismo de Wannier que transforma la función de onda del sistema completo en orbitales electrónicos localizados sobre cada una de las moléculas del líquido [1].
La función de onda final se aproxima como,

$$\Psi_f^- \approx \frac{e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{R}}}{(2\pi)^{3/2}} C(\nu, \vec{k}_e, \vec{r}) \quad \text{con} \quad C(\nu, ke, \vec{r}) = \Gamma(1-i\nu) e^{-\frac{\pi\nu}{2}} \frac{e^{i\vec{ke}.\vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{2}{3}}} {}_1F_1(i\nu, 1, -i(k_e r + \vec{k_e}.\vec{r}))$$

La perturbación en el canal inicial es: $V_i = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} - \frac{1}{R}$

## RESULTADOS y DISCUSIÓN

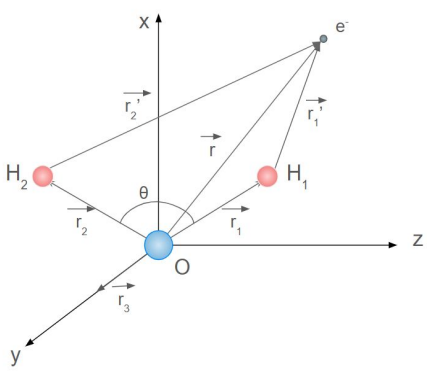



**Figura 1:** Geometría de la molécula de agua en su estado fundamental. El átomo de oxígeno O se encuentra en el origen de coordenadas. $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ son los vectores posición de los átomos $H_1$ y $H_2$, .Los vectores $\mathbf{r}$, $\mathbf{r}_1'$, $\mathbf{r}_2'$ describen al electrón activo desde los centros O, $H_1$ y $H_2$ respectivamente.

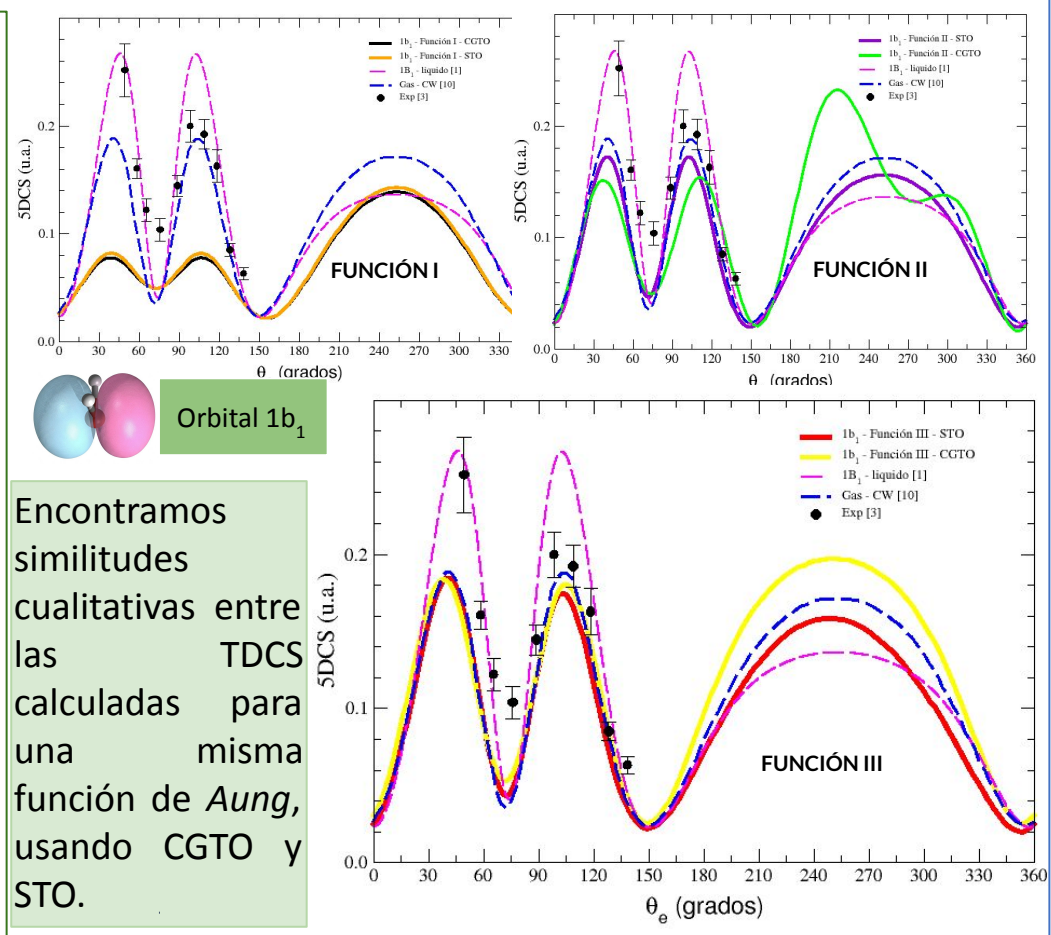
La combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA) centrada en cada átomo molecular en (1) es:

$$\phi^j(\vec{r}_i') = \sum_i \sum_\mu c^j_{i,\mu} f_\mu(\vec{r}_i')$$

Aquí $c_{i,u}$ es un coeficiente real y $f_u(\mathbf{r}_i')$ son los orbitales atómicos de esta combinación lineal. *Aung et al* [12] presenta cuatro funciones de este tipo para cada uno de los orbitales moleculares del agua. Los orbitales atómicos $f_u(\mathbf{r}_i')$ pueden ser representados de dos maneras: combinaciones lineales de funciones gaussianas (CGTO) y orbitales tipo Slater (STO).

$$f_\mu(r_i') \rightarrow \begin{cases} g(r_i') = \sum_k d_k \left[ N x^l y^m z^n e^{-\alpha_k r_i'^2} \right] \\ s(r_i') = N r^{n-1} e^{-\xi r_i'} Y_{l,m} \end{cases}$$

En este trabajo tomamos las primeras tres funciones de *Aung et al* [12] para representar el orbital $1b_1$, el más externo de la molécula. Utilizamos CGTO y STO para los orbitales atómicos. En el primer caso los exponentes y coeficientes corresponden a la salida del software *Gaussian* [13], mientras que para el segundo caso los exponentes son dados en el trabajo de *Aung et al* [12]. Consideramos una energía de incidencia $E_i$=250eV, una de eyección $E_e$=10eV y un ángulo de dispersión $\theta_s$=15°.




Orbital $1b_1$

Encontramos similitudes cualitativas entre las TDCS calculadas para una misma función de *Aung*, usando CGTO y STO.

Observamos que la TDCS calculada con Función III y STO (línea sólida roja) es la que tiene un mejor acuerdo cualitativo con los resultados de otros modelos para gas [4], así como también para la fase líquida [1] y datos experimentales para gas [3].

## CONCLUSIONES

Calculamos TDCS utilizando las tres primeras funciones de *Aung et al.* y combinaciones lineales de funciones Gaussianas (CGTO) y orbitales tipo Slater (STO) para representar el orbital molecular $1b_1$. Encontramos un acuerdo cualitativo entre las TDCS calculadas con CGTO y STO para una misma función de Aung. De la comparación con experimentos, resultados para la fase líquida y con otro modelo teórico para gas concluimos que la TDCS obtenida con Función III y STO es la más adecuada para representar este orbital molecular.

## REFERENCIAS

[1] M.L de Sanctis *et al* 2017 *Eur.Phys.* J.D **48** 125 ; M.L de Sanctis *et al* 2015 *J.Phys. B* **48** 155201 ; M.L de Sanctis *et al* 2012 *J.Phys. B* **45** 045206 ; [2] P.Hunt *et al.* 2003 *Chem.Phys.Lett* **376** 68 ; [3] D.S Milne-Brownlie *et al* 2004 *Phys.Rev. A* **69** 032701 ; [4] C.Champion *et al* 2006 *Phys.Rev. A* **73** 012717 ; [5] C.Champion 2010 *Phys.Med.Biol.* **55** 11-32; [6 ] C.Kaiser *et al* 2007 *J.Phys.B:At.Mol.Opt.Phys* **40** 2563-76 ; [7] M.A.Bolorizadeh *et al* 1985 *Phys.Rev.A.***33** 882; [8] C.B.Opal *et al 1972 Atomic Data* **4** 209; [9] S.Houamer *et al 2007 J.E.S and R.P* **161** 38; [10] C.Champion *et al 2002 J.Chem.Phys.* **117** 197; [11] K.A.Long *et al 1989 J.Chem.Phys* **91** 1569; [12] S.Aung *at al 1968 J.Chem.Phys* **49 1063** ; [13] MolSSI,PNNL/EMSL(2007). *Basis Set Exchange*. basissetexchange.org.