



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

TESIS DE DOCTORADO EN FÍSICA

**Descripción diferencial de la emisión electrónica  
en colisiones de partículas livianas con blancos  
de relevancia en contextos biológicos y de la  
física de plasmas**

Lic. Emiliano Acebal

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2024



# Prefacio

Esta tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Física, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Física e Instituto de Física del Sur (IFISUR) durante el período comprendido entre el 4 de septiembre de 2018 y el 14 de marzo de 2024, bajo la dirección del Dr. Sebastian Otranto, Profesor Titular del Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur e Investigador Independiente del CONICET.

Lic. Emiliano Acebal

Certifico que fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridas por los jurados.

Dr. Sebastian Otranto



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el .... / .... / ..... , mereciendo la calificación de ..... (.....)



# Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer a mi Director de Tesis Sebastian Otranto, por introducirme y formarme en la investigación científica, pero sobre todo, por su constante apoyo y guía en todos estos años de trabajo. Agradecerle también por incentivar-me siempre a seguir creciendo, tanto profesional como personalmente.

En segundo lugar, a todo el grupo de investigación del cual formo parte, con cuyos integrantes es un placer compartir el día a día. Gracias Nico, Dani y Sergio por todos los consejos y charlas a lo largo de estos años.

Agradecer también al Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur, dentro del cual conocí personas increíbles que me ayudaron a abrir la mente hacia nuevas e increíbles oportunidades, desde el día que entré a la universidad. Gracias al Instituto de Física del Sur, que junto con el Departamento de Física, me dieron todas las herramientas para llevar a cabo el trabajo de esta tesis y el lugar físico para desarrollarlo. Gracias también al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por otorgarme la Beca Interna Doctoral, la cual sirvió de sostén económico para mi formación doctoral.

Gracias a mis viejos y a mi hermano, por apoyarme desde siempre y permitirme crecer y formarme con libertad.

Por último, y más importante, gracias a Marina. Por su apoyo incondicional, siempre con palabras de aliento y no permitiéndome nunca bajar los brazos durante todos estos años juntos. Esta tesis está dedicada a vos.



# Resumen

En la presente tesis se estudian procesos de ionización de distintos blancos por impacto de electrones y positrones, a nivel plenamente diferencial. El cálculo de secciones eficaces se realiza mediante métodos de onda distorsionada y los resultados obtenidos se comparan con datos experimentales y otros modelos teóricos. Se realizan distintas aproximaciones a la descripción del estado final de la colisión, en función del blanco involucrado.

Comenzando por estudiar la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , se observó que para electrones incidentes con una energía de  $81 \text{ eV}$ , aproximar al ion molecular como un único centro de carga  $+1$  en el estado final predice correctamente las estructuras experimentales, pero que al reducir esta energía a  $65 \text{ eV}$ , el modelo sobreestima la emisión electrónica hacia ángulos grandes, respecto de la dirección del haz incidente. En este sentido, se realizó una segunda aproximación, promediando esféricamente la interacción de las partículas en el continuo con el ion molecular, la cual mejora la descripción de esta emisión electrónica, aunque solamente para momentos transferidos bajos. Además, analizando la influencia del signo de carga del proyectil, se observó que es de vital importancia considerar explícitamente la interacción post-colisional en el cálculo de la amplitud de transición.

Por otra parte, analizando la simple ionización de la molécula de  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  por impacto de electrones a una energía de  $250 \text{ eV}$ , y a través de estos modelos monocéntricos, se observó que promediar esféricamente el potencial anisotrópico en el estado final, mejora la descripción de las estructuras experimentales respecto de considerar un único centro de carga  $+1$ , pero sin lograr un acuerdo perfecto en todas las direcciones de emisión.

En consecuencia, se introdujo una aproximación multicéntrica al ion molecular, la cual fue implementada para analizar la simple ionización de moléculas orientadas de  $\text{H}_2$  por impacto de electrones a una energía de  $54 \text{ eV}$ . En este caso, se observó que el modelo introducido provee una buena descripción de las estructuras experimentales para condiciones energéticas simétricas de emisión, mejorando la predicha por los modelos monocéntricos.

Por último, se realizó un análisis diferencial de la ionización del átomo de hidrógeno embebido en plasmas débilmente acoplados a energías de impacto de  $80$  y  $150 \text{ eV}$ , donde se incluyó el efecto de apantallamiento entre los tres pares de partículas del estado final. Los resultados obtenidos sugieren que la emisión electrónica se ve fuertemente afectada por el grado de apantallamiento del entorno, para distintas condiciones cinemáticas, e indicando un pérdida del mecanismo de interacción post-colisional.



# Abstract

The present thesis investigates ionization processes of various targets by electron and positron impact, at a fully differential level. The cross sections are calculated by means of distorted wave methods, benchmarking the obtained results with experimental data and other theoretical models. Different approximations to the description of the final state of the collision process are made, according to the target involved.

Starting with the study of the  $\text{H}_2\text{O}$  molecule, it was observed that for incident electrons with an energy of  $81\text{ eV}$ , approximating the molecular ion as a single center of charge  $+1$  in the final state, correctly predicts the experimental structures. However, when this energy is reduced to  $65\text{ eV}$ , this model overestimates the electronic emission towards large angles, with respect to the incident beam direction. In this regard, a second approximation was made, spherically averaging the interaction between the continuum particles and the molecular ion, which improves the description of this electronic emission, but only for low momentum transfers. In addition, analyzing the influence of the projectile charge sign, it was observed that it is vital to explicitly consider the post-collisional interaction in the calculation of the transition amplitude.

On the other hand, the simple ionization of the  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  molecule by electron impact at an energy of  $250\text{ eV}$  was analyzed, by means of these monocentric models, observing that spherically averaging the anisotropic potential in the final state improves the description of the experimental structures compared to considering a single center of charge  $+1$ , but without achieving perfect agreement in all emission directions.

Consequently, a multicentric approximation to the molecular ion was introduced, which was implemented to analyze the simple ionization of  $\text{H}_2$  oriented molecules by electron impact at an energy of  $54\text{ eV}$ . In this case, it was observed that the anisotropic model provides a good overall description of the experimental structures for symmetric emission energy conditions, improving the results obtained by means of monocentric models.

Finally, a differential analysis of the ionization of the hydrogen atom embedded in weakly coupled plasmas at impact energies of  $80$  and  $150\text{ eV}$  was performed, including the screening effect among the three pairs of particles in the final state. The obtained results suggest that electronic emission is strongly affected by the degree of screening of the environment, for different kinematic conditions, indicating a loss of the post-collisional interaction mechanism.



# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Estructura de la tesis . . . . .	4
<b>2. Proceso de Colisión (e, 2e)</b>	<b>7</b>
2.1. Teoría Formal de Scattering . . . . .	8
2.1.1. Matriz de Colisión . . . . .	8
2.1.2. Sección Eficaz . . . . .	11
2.1.3. Método de Onda Distorsionada . . . . .	12
2.2. Descripción de los Estados Inicial y Final . . . . .	14
2.2.1. Estado Final . . . . .	15
2.2.2. Estado Inicial . . . . .	21
2.3. Sección Eficaz Triplemente Diferencial . . . . .	23
2.3.1. Promedio sobre las orientaciones moleculares . . . . .	25
2.3.2. Cálculo de la Amplitud de Transición . . . . .	28
<b>3. Descripción Monocéntrica de la Simple Ionización de H<sub>2</sub>O y C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O</b>	<b>33</b>
3.1. Aproximaciones monocéntricas al estado final . . . . .	34
3.2. Simple ionización de la molécula de H <sub>2</sub> O . . . . .	37
3.2.1. Descripción del blanco molecular . . . . .	37
3.2.2. Promedio sobre las orientaciones moleculares . . . . .	41
3.2.3. TDCS a una energía de impacto de 81 eV . . . . .	41
3.2.4. TDCS absolutas a una energía de impacto de 65 eV . . . . .	53
3.3. Simple ionización de la molécula de C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O . . . . .	61
3.3.1. Descripción del blanco molecular . . . . .	61
3.3.2. Promedio sobre las orientaciones moleculares . . . . .	65
3.3.3. Ubicación del centro de carga para el estado final . . . . .	66
3.3.4. TDCS a una energía de impacto de 250 eV . . . . .	72
3.4. Conclusiones . . . . .	74
<b>4. Descripción Multicéntrica de la Simple Ionización de H<sub>2</sub></b>	<b>77</b>
4.1. Aproximaciones multicéntricas al estado final . . . . .	78

---

4.2. Descripción del blanco molecular . . . . .	81
4.3. FDCS a una energía de impacto de 54 eV . . . . .	83
4.3.1. Condiciones energéticas simétricas de salida . . . . .	85
4.3.2. Condiciones energéticas asimétricas de salida . . . . .	90
4.4. Conclusiones . . . . .	92
<b>5. Blancos en entornos de plasma . . . . .</b>	<b>93</b>
5.1. Modelado de plasmas débilmente acoplados . . . . .	94
5.1.1. Primera Aproximación de Born . . . . .	96
5.1.2. Descripción del blanco atómico . . . . .	98
5.2. FDCS a energías de impacto de 150 eV y 80 eV . . . . .	99
5.3. Conclusiones . . . . .	114
<b>6. Conclusiones Generales . . . . .</b>	<b>117</b>
<b>Bibliografía . . . . .</b>	<b>119</b>
<b>A. Problema de tres cuerpos Coulombianos . . . . .</b>	<b>131</b>
<b>B. Consideraciones numéricas . . . . .</b>	<b>137</b>
<b>C. Inputs y outputs del GAMESS . . . . .</b>	<b>141</b>
C.1. Molécula de THF . . . . .	141
C.2. Molécula de H <sub>2</sub> . . . . .	145

# Capítulo 1

## Introducción

Los fenómenos de colisión han sido materia de estudio desde principio del siglo XX, pero a lo largo de las últimas décadas se ha incrementado considerablemente su interés, debido a su relevancia en el campo de física atómica y molecular, y en diversas áreas como la física de plasmas y astrofísica. Más recientemente, se ha enfatizado en la importancia de entender dichos procesos para aplicaciones en radiobiología, diagnósticos por imágenes médicas y radioterapia. Esto se debe a que la radiación altamente ionizante, como la producida a través rayos gama o iones, puede causar lesiones a las células vivas, siendo las más frecuentes a nivel celular aquellas que afectan al genoma humano, incluyendo roturas de una o ambas hebras del ADN [1]. Este daño puede producirse a través de la interacción directa o indirecta de la radiación con cualquiera de los componentes del ADN. Los efectos indirectos consisten en la interacción de la radiación con el entorno local que rodea a una molécula de ADN, como por ejemplo, moléculas de agua, y se ha observado, que éstos son los responsables del mayor daño biológico [2].

En ambos tipos de interacción, la energía transferida al medio biológico ocurre mayormente por ionización, generando un gran número de especies secundarias en el transcurso de la radiación, siendo los electrones la especie secundaria más abundante [3]. Típicamente, estos electrones secundarios son emitidos a energías cinéticas muy bajas (aproximadamente menores a 30 eV) [4], y van perdiendo energía interactuando con las moléculas del medio a través de colisiones inelásticas, iniciando aún más procesos de ionización. Por lo tanto, pueden inducir alteraciones químicas y estructurales severas, dañando directamente las moléculas de ADN, esencialmente por anexarse transitoriamente [5-7], o indirectamente, al ionizar moléculas de H<sub>2</sub>O adyacentes [8].

En este sentido, modelos realistas de la interacción de los electrones con este tipo de moléculas son necesarios para incluir en simulaciones numéricas del proceso de radiación. Por otra parte, el interés en contar con modelos similares para positrones crece rápidamente por su posible uso en Tomografías de Emisión Positrónica (PET por sus siglas en inglés) [9]. A lo largo de la presente tesis, se usará el término ‘partículas livianas’ para referirse indistintamente a electrones y positrones, dado que su masa es mucho menor a

la del resto de partículas de escala atómica (protones, átomos, iones, moléculas, etc.).

A su vez, existe cada vez más interés por entender la dinámica de procesos de colisión dentro de plasmas de laboratorio o astrofísicos, dado que sus propiedades físicas conciernen cada vez más a programas de energía, defensa, espaciales e industriales [10]. Entre ellos, destacan los plasmas de gran densidad, creados en experimentos de fusión por confinamiento inercial [11], ganando mucha más relevancia por su reciente logro de obtener un factor de ganancia mayor a 1 a finales de 2022 [12]. En este sentido, resulta interesante entender la influencia que tienen estos entornos en procesos como la ionización atómica por impacto de partículas livianas. Para ello, el desafío teórico surge de poder describir correctamente las interacciones entre las partículas, las cuales se encuentran apantalladas en este tipo de escenarios [13].

Estos procesos de colisión son cuantificados a través de secciones eficaces de diferentes grados de diferencialidad, en función de la información física que transmiten. Comenzando por la sección eficaz total, función solamente de la energía de impacto, que simboliza la probabilidad de que el evento de colisión ocurra, en un proceso de simple ionización se pueden llegar a expresar estas cantidades como simple, doble o triple diferenciales si se incluye como variables a las energías y direcciones de emisión del electrón ligado y proyectil. De esta manera, el evento de colisión queda completamente determinado en función de todos los parámetros cinemáticos de las partículas (a excepción del spin).

Desde una perspectiva experimental, el primer dispositivo usado en un gran número de estudios de colisiones con partículas livianas es el conocido espectrómetro de electrones. El más convencional consiste de una fuente de electrones producida por emisión térmica desde un filamento, un sistema de lentes para colimar y enfocar el haz hacia la cámara de colisión y la introducción del blanco gaseoso, mediante un inyector a presión. Luego, los electrones producto de la reacción son seleccionados energéticamente y enfocados hacia el detector. Este tipo de dispositivos convencionales ha sido utilizado para obtener secciones eficaces diferenciales desde la década de 1960, con el desarrollo de las técnicas de detección en coincidencia. En particular, en 1969 se logró detectar por primera vez el electrón emitido de un proceso de ionización, en coincidencia con el electrón proyectil dispersado [14, 15]. Desde estos estudios pioneros, se ha reportado un gran número de secciones eficaces diferenciales de ionización en un amplio abanico de energías y direcciones de emisión, llegando a analizar recientemente la ionización simple de blancos atómicos altamente multielectrónicos [16-18] y moléculas de interés biológico [19-25].

Por otra parte, otro tipo de dispositivo experimental utilizado en estos procesos de colisión, es el microscopio de reacción, desarrollado en la década de 1990, y extendido para el estudio de impacto por electrones en 2003 [26]. En contraste con los espectrómetros convencionales, el microscopio de reacción opera bajo distintos principios, y logra medir los vectores momento de todas las partículas salientes detectando en triple coincidencia al ion en retroceso con los electrones salientes. Su función se basa en cruzar un

haz de electrones pulsados con el blanco gaseoso, el cual es enfriado previamente para luego extraer los electrones y el ion en direcciones opuestas utilizando campos eléctricos y magnéticos. De esta forma, es posible detectar tanto la posición de llegada como el tiempo de vuelo de las partículas, permitiendo así calcular los vectores momento de todas las partículas. Esta técnica permitió obtener datos de emisión de forma simultánea en una gran parte del ángulo sólido  $4\pi$ , a diferencia de los espectrómetros convencionales, los cuales deben realizar mediciones separadas para cada plano de emisión que se quiera analizar. Los microscopios de reacción, presentados de forma esquemática en la Figura 1.1, fueron aplicados a lo largo de este siglo, para estudiar un gran número de moléculas, desde la más simple ( $\text{H}_2$ ) [27], hasta biomoléculas como  $\text{H}_2\text{O}$  [28, 29] y  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  [29-31].

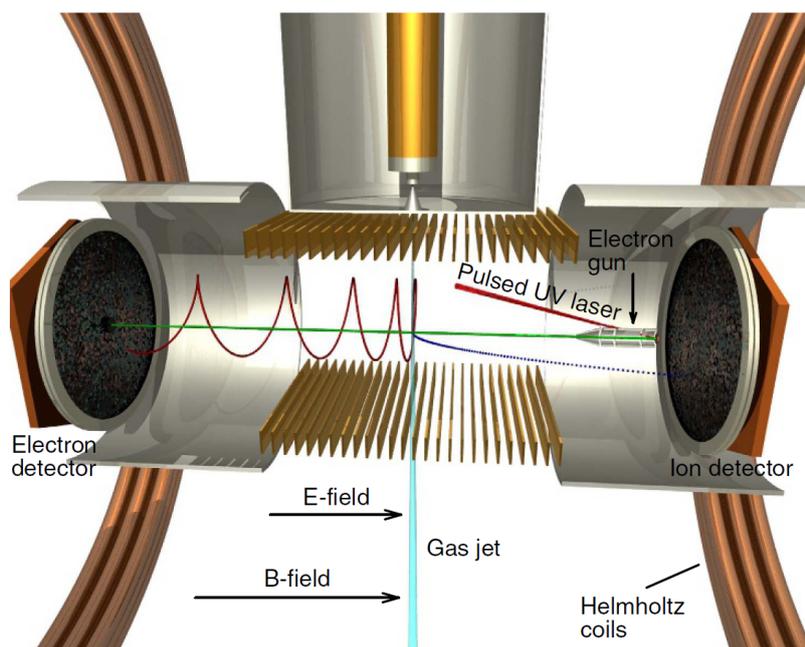


Figura 1.1: Esquema del microscopio de reacción desarrollado por el grupo del Prof. Dorn en el Instituto Max-Planck en Heidelberg, Alemania, utilizado en experimentos de impacto por electrones [32]. El haz de electrones pulsados (línea horizontal verde) cruza al blanco gaseoso supersónico (línea vertical celeste). Los electrones e iones emergentes de la colisión son extraídos en direcciones opuestas por un campo eléctrico homogéneo y detectados por dos platos paralelos. Un campo magnético uniforme paralelo al campo eléctrico hace que los electrones sigan trayectorias helicoidales (línea espiral roja), y permite detectar electrones emitidos en planos perpendiculares. De esta forma, se mide la emisión en una gran parte del ángulo sólido  $4\pi$ .

En cuanto a experimentos por impacto de positrones, la bibliografía es bastante más escasa. Esto se debe a que la intensidad de un haz de positrones obtenido a partir de fuentes radioactivas es varios órdenes de magnitud menor que para un haz de electrones ( $mA$  para electrones y  $fA$  para positrones [33]). En este sentido, solo dos grupos han reportado mediciones de secciones plenamente diferenciales de ionización por impacto de positrones. En primer lugar, el grupo de Laricchia, estudió la captura electrónica al continuo de la molécula de  $\text{H}_2$  [34, 35]. Posteriormente, el grupo de DuBois, reportó

diferentes estudios cinemáticos completos para la simple ionización de Ar [36-39], y para la molécula de  $N_2$  [40]. En este último trabajo, el error experimental obtenido es mayor al 50 %, lo que indica que la ionización de moléculas por impacto de positrones se encuentra en una etapa experimental incipiente.

Desde un punto de vista teórico, la principal dificultad de estudiar estos procesos de colisión surge por el hecho de que la ecuación de Schrödinger no puede ser resuelta de forma analítica para más de dos partículas interactuantes. En este sentido, incluso para la aproximación más simple de tres cuerpos en el estado final de un proceso de simple ionización, deben realizarse aproximaciones cuya validez puede ser determinada en comparación con experimentos. Por ello, en un principio los métodos propuestos para analizar estos procesos fueron métodos perturbativos basados en la primera aproximación de Born [41]. Con el correr de los años, las aproximaciones al estado final del proceso de ionización fueron incluyendo más información física logrando resultados más que aceptables para blancos atómicos, así como también moleculares. La aproximación más utilizada en los estudios de ionización de moléculas por impacto de partículas livianas consiste en la aproximación de Born de onda distorsionada (DWBA por sus siglas en inglés) [42], y, en menor medida, se pueden encontrar análisis utilizando variaciones del modelo C3 [43-45], el cual considera el problema de tres cuerpos como tres problemas de dos cuerpos independientes entre sí.

Nuevos avances teóricos permiten al día de hoy resolver numéricamente de forma exacta la ecuación de Schrödinger. En este sentido, se encuentran métodos numéricamente intensivos que describen en gran acuerdo con el experimento la ionización del átomo de H [46-48] y He [49, 50]. Sin embargo, su aplicación a blancos moleculares no es trivial [51], y, salvo reducciones en términos de 1 electrón activo [52], sólo se encuentran trabajos sobre moléculas orientadas de  $H_2$  [27].

En este contexto, en la presente tesis se explora el proceso de simple ionización de moléculas de interés biológico por impacto de partículas livianas, a través de modelos teóricos perturbativos, basados en variaciones del modelo C3. El objetivo es ir incorporando más información del ion remanente en el estado final del proceso de colisión que permita perseguir el estudio de blancos moleculares complejos. Asimismo, se analiza la ionización del átomo de hidrógeno en entornos apantallados que simulan plasmas de laboratorio o astrofísicos mediante la primera aproximación de Born, incluyendo los efectos de apantallamiento en la descripción de la interacción entre los tres pares de partículas.

## 1.1. Estructura de la tesis

Durante toda la tesis, salvo que se indique lo contrario, se utilizarán unidades atómicas, abreviadas como ‘*u.a.*’. La estructura de la tesis se ordena en capítulos, los cuales se describen a continuación.

## Capítulo 2

En este capítulo se presenta el formalismo necesario para describir un proceso de ionización por impacto de partículas livianas. Se desarrolla la teoría formal de scattering, poniendo el foco en los métodos de onda distorsionada hasta llegar a definir la amplitud de transición de este tipo de procesos, necesaria para calcular las secciones eficaces triple diferenciales. Además, se describen los estados inicial y final del proceso de ionización para cualquier tipo de blanco, dejando la puerta abierta para realizar las aproximaciones al ion molecular o introducir los efectos de apantallamiento en los siguientes capítulos. Por último, se describe el método utilizado para el cálculo de la amplitud de transición.

## Capítulo 3

Se comienza por desarrollar las aproximaciones monocéntricas al ion molecular en el canal final del proceso de colisión, las cuales se implementan para estudiar la simple ionización de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . Se presentan las secciones eficaces triple diferenciales por impacto de electrones a energías intermedias/bajas, haciendo una breve introducción previa a cada blanco molecular. Se analizan los cambios en las estructuras de las secciones eficaces para distintas condiciones cinemáticas de salida, en función de la aproximación utilizada para modelar el estado final de la colisión, y contrastando los resultados con datos experimentales y otros modelos teóricos. Por otra parte, se discuten las dificultades encontradas al intentar extender los modelos monocéntricos a moléculas cada vez más complejas, argumentando la necesidad de contar con un modelo multicéntrico. Además, en el caso de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , se estudia la influencia del signo de carga del proyectil, presentando resultados por impacto de positrones.

## Capítulo 4

Se introduce una aproximación multicéntrica al ion molecular, mejorando la descripción del mismo, respecto de los modelos monocéntricos presentados en el Capítulo 3, la cual puede ser aplicada a cualquier tipo de molécula, tomando los recaudos necesarios. Bajo esta nueva aproximación, se calculan secciones eficaces plenamente diferenciales para la simple ionización de moléculas orientadas de  $\text{H}_2$  por impacto de electrones, describiendo las diferencias que presentan respecto de considerar un único centro. Además, se contrastan los resultados obtenidos con datos experimentales y una teoría de cómputo intensivo.

## Capítulo 5

En este capítulo, se analiza la ionización del átomo de hidrógeno embebido en plasmas débilmente acoplados. Para ello, se hace una introducción a los plasmas que se busca modelar y se presenta el método utilizado para describir las interacciones apantalladas entre

los tres pares de partículas. Luego, se presentan secciones eficaces triple diferenciales en función del grado de apantallamiento del entorno, por impacto de electrones y positrones. Se analizan las diferencias obtenidas a nivel de estructura de pico binario y de retroceso en función del apantallamiento para diferentes geometrías de emisión y se estudia la validez de leyes de escala previamente deducidas en el contexto de doble fotoionización.

## Capítulo 6

Se presentan las conclusiones generales inferidas a partir de los resultados obtenidos a lo largo de toda la tesis y se discuten perspectivas a futuro.

# Capítulo 2

## Proceso de Colisión (e, 2e)

Los procesos de colisión implican la interacción entre un conjunto de sistemas que, inicialmente aislados, pueden cambiar de estado producto de dicha interacción. En general, se pueden caracterizar a través de tres intervalos de tiempo bien definidos: (i) los sistemas son preparados por separado y puestos en contacto, (ii) los sistemas interactúan, (iii) los productos de la reacción son detectados y caracterizados. En este sentido, el análisis del primer y tercer intervalo involucra la descripción de los estados inicial y final de la colisión, respectivamente. En particular, el proceso de ionización de un átomo o molécula por impacto de partículas livianas, de interés en la presente tesis, se puede describir de esta forma y se conoce como proceso (e, 2e).

El estado inicial de un proceso (e, 2e) involucra un proyectil electrón o positrón que incide sobre un blanco atómico o molecular en su estado fundamental.<sup>1</sup> Producto de la interacción, un electrón, inicialmente ligado al blanco, es emitido. Por lo tanto, en el estado final se tendrán dos partículas (electrón emitido y proyectil) en el continuo del blanco ionizado, quedando éste con carga total +1e. En la Figura 2.1 se muestra un esquema de este tipo de procesos.

La reacción correspondiente a un proceso (e, 2e) se resume entonces como:



siendo  $B$  el blanco a ionizar. El blanco más simple que se puede tener es el átomo de hidrógeno, ya que el problema a resolver cuenta sólo con tres cuerpos: proyectil, electrón ligado y núcleo. Si el blanco es un átomo más pesado o una molécula el proceso se vuelve más complejo, dado que el número de partículas involucradas aumenta.

En este capítulo, inicialmente, se abordará el formalismo necesario para definir la amplitud de transición entre los estados inicial y final. Luego, se evaluarán distintas aproximaciones que permitan representarlos a través de funciones de onda. Por último, se

---

<sup>1</sup>Si bien los procesos (e, 2e) no necesariamente se restringen a blancos en estado fundamental, en la presente tesis nos limitamos al estudio de este tipo de blancos.

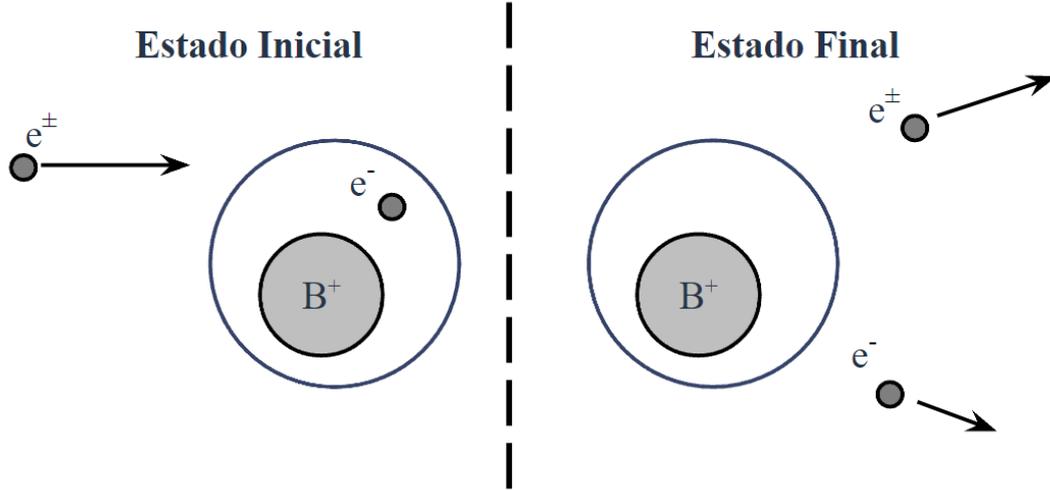


Figura 2.1: Esquema representativo de los estados inicial y final de un proceso de colisión ( $e, 2e$ ).

introducirá la cantidad física con la cual cuantificaremos este tipo de procesos y se hará un análisis del método elegido para su cálculo.

## 2.1. Teoría Formal de Scattering

### 2.1.1. Matriz de Colisión

Los tres intervalos de tiempo mencionados anteriormente se pueden representar de forma teórica asumiendo que el estado inicial es preparado a un tiempo  $t = -\infty$ , que la interacción transcurre en un intervalo de tiempo finito  $-t_c \leq t \leq t_c$ , y que la detección de los productos de la reacción se lleva a cabo a un tiempo  $t = +\infty$ . De esta forma, los estados inicial y final de un proceso ( $e, 2e$ ) corresponden a los tiempos  $t = -\infty$  y  $t = +\infty$ , respectivamente. En este contexto, resulta conveniente describir la evolución del sistema desde el estado inicial hacia el estado final bajo la representación de interacción de la mecánica cuántica [53]. Allí, la función de onda de interacción se define como

$$\Psi_I(t) = e^{iH_0 t} \Psi(t), \quad (2.2)$$

siendo  $H_0$  la parte del Hamiltoniano  $H$  sin perturbar, cuyos autoestados y autovalores son conocidos. El resto del Hamiltoniano se conoce como la perturbación  $V = H - H_0$ .

Por otra parte, se puede definir el operador evolución

$$U(t, t_0) = e^{iH_0 t} e^{-iH(t-t_0)} e^{-iH_0 t_0}, \quad (2.3)$$

el cual es el responsable de la evolución temporal del sistema desde un tiempo  $t_0$  hasta un

tiempo  $t$ . En particular, en un proceso de colisión, es de interés la evolución del sistema desde  $t = -\infty$  a  $t = +\infty$ :

$$\Psi_I(+\infty) = S\Psi_I(-\infty), \quad (2.4)$$

donde el operador de colisión  $S$  se define como

$$S \equiv \lim_{\substack{t_0 \rightarrow -\infty \\ t \rightarrow +\infty}} U(t, t_0). \quad (2.5)$$

Bajo esta representación, podemos obtener la función de onda correspondiente al estado inicial, de acuerdo a (2.2)

$$\Psi_I(-\infty) = \psi_i, \quad (2.6)$$

siendo  $\psi_i$  un autoestado del Hamiltoniano sin perturbar  $H_0$ . El estado final  $\Psi_I(+\infty)$  será entonces una superposición de autoestados de  $H_0$  y, por lo tanto, la amplitud para una transición desde el estado inicial  $\psi_i$  a otro autoestado  $\psi_f$  estará dada por

$$\begin{aligned} S_{fi} &\equiv \langle \psi_f | S | \psi_i \rangle \\ &= \lim_{\substack{t_0 \rightarrow -\infty \\ t \rightarrow +\infty}} \langle \psi_f | U(t, t_0) | \psi_i \rangle \\ &= \lim_{\substack{t_0 \rightarrow -\infty \\ t \rightarrow +\infty}} \langle U(0, t) \psi_f | U(0, t_0) \psi_i \rangle. \end{aligned} \quad (2.7)$$

El conjunto de amplitudes  $S_{fi}$  para las distintas transiciones que puede experimentar el sistema a partir del estado inicial  $\psi_i$  se conoce como matriz de colisión.

La evaluación de los elementos de matriz  $S_{fi}$  es necesaria si se desea obtener la probabilidad de que un evento ocurra en un determinado proceso de colisión. Sin embargo, se debe primero examinar el efecto del operador evolución  $U(0, t)$  sobre un autoestado de  $H_0$ , y luego considerar qué ocurre en el límite de  $t \rightarrow \pm\infty$ . Para ello, es necesario introducir los operador de Møller  $\Omega^\pm$ , definidos como

$$\Omega^\pm = \lim_{t \rightarrow \mp\infty} U(0, t). \quad (2.8)$$

Además, resulta conveniente utilizar el procedimiento límite de Gell-Mann y Goldberger [54], el cual define los límites de una función  $f(t)$  cuando  $t \rightarrow \pm\infty$  mediante

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} f(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \varepsilon \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t'} f(t') dt', \quad (2.9a)$$

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} f(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \varepsilon \int_0^{+\infty} e^{-\varepsilon t'} f(t') dt'. \quad (2.9b)$$

Si existen los límites de  $f(t)$  cuando  $t \rightarrow \pm\infty$ , entonces éstos coinciden con los definidos en (2.9). Por otra parte, si la función  $f(t)$  es oscilatoria, este procedimiento provee el

amortiguamiento requerido por la oscilación.

En este sentido, si se aplican los operadores de Møller (2.8) sobre un autoestado  $\psi_a$  de  $H_0$  y se combinan con el procedimiento límite presentado en (2.9) se obtiene:

$$\Omega^\pm \psi_a = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\pm i\varepsilon}{E_a - H \pm i\varepsilon} \psi_a = \Psi_a^\pm, \quad (2.10)$$

siendo  $E_a$  el autovalor de  $H_0$  correspondiente al autoestado  $\psi_a$ . De esta forma, y como  $(E_a - H_0)\psi_a = 0$ , la función de onda  $\Psi_a^\pm$  resulta

$$\Psi_a^\pm = \psi_a + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E_a - H \pm i\varepsilon} V \psi_a. \quad (2.11)$$

En definitiva, los operadores de Møller, al actuar sobre autoestados de  $H_0$ , generan un autoestado del Hamiltoniano total  $H$ , que satisface condiciones de borde entrantes (+) o salientes (-). Éstos, son particularmente útiles para evolucionar las funciones de onda correspondientes a los estados inicial y final de un proceso de colisión, dado que, como se mencionó anteriormente, los mismos pueden ser representados por funciones de onda a tiempos  $t = -\infty$  y  $t = +\infty$ , respectivamente. Por lo tanto, podemos interpretar que el operador  $\Omega^+$  proyecta la función de onda  $\psi_i$  hacia el futuro y que  $\Omega^-$  hace lo propio sobre  $\psi_f$  hacia el pasado, interactuando entre las funciones de onda resultantes  $\Psi_i^+$  y  $\Psi_f^-$  en el instante de colisión  $t = 0$ , mediante la perturbación  $V$ . En la figura 2.2 se muestra esquemáticamente la utilidad de estos operadores en un proceso de colisión.

Es evidente, entonces, que los elementos de matriz (2.7) toman la forma

$$S_{fi} = \langle \Psi_f^- | \Psi_i^+ \rangle, \quad (2.12)$$

y utilizando las expresiones formales (2.11) de  $\Psi_f^-$  y  $\Psi_i^+$  en términos de  $\psi_f$  y  $\psi_i$ , se puede demostrar que

$$S_{fi} = \delta_{fi} - 2\pi i \delta(E_f - E_i) \langle \Psi_f^- | V | \psi_i \rangle, \quad (2.13)$$

o alternativamente que

$$S_{fi} = \delta_{fi} - 2\pi i \delta(E_f - E_i) \langle \psi_f | V | \Psi_i^+ \rangle, \quad (2.14)$$

donde se ha tenido en cuenta que las funciones de onda  $\Psi_i^\pm$  y  $\Psi_f^\pm$  son autoestados del mismo Hamiltoniano y por lo tanto son ortonormales:  $\langle \Psi_f^\pm | \Psi_i^\pm \rangle = \delta_{fi}$ . En este sentido, cuando se tiene una transición entre estados en la misma capa de energía, es decir, cuando  $E_f = E_i$ , se obtiene que

$$T_{fi} \equiv \langle \Psi_f^- | V | \psi_i \rangle = \langle \psi_f | V | \Psi_i^+ \rangle, \quad (2.15)$$

Los elementos de matriz  $T_{fi}$  representan las distintas amplitudes de transición entre esta-

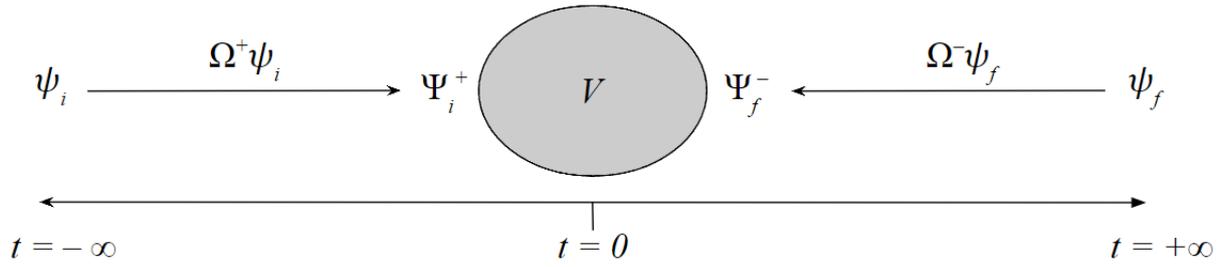


Figura 2.2: Interpretación física de cómo actúan los operadores de Møller en un proceso de colisión.

dos no coincidentes, es decir, cuando el estado final es distinto al estado inicial ( $\delta_{fi} = 0$ ).

### 2.1.2. Sección Eficaz

Por lo visto anteriormente, se podría concluir que la probabilidad de encontrar un sistema en el estado  $\psi_f$ , si parte del estado  $\psi_i$ , es simplemente  $|S_{fi}|^2$ . Sin embargo, esto representa la probabilidad para todo tiempo, mientras que la duración de un experimento es necesariamente finita. Entonces, la cantidad física de importancia en un proceso de colisión será la probabilidad de transición por unidad de tiempo, representada por  $w_{fi}$ . Por ende, a un tiempo  $t$

$$\begin{aligned} w_{fi} &= \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \frac{\partial}{\partial t} |\langle \psi_f | U(t, t_0) | \psi_i \rangle|^2 \\ &= \frac{d}{dt} |\langle \psi_f | \Psi_I(t) \rangle|^2. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Es posible demostrar que esta probabilidad de transición resulta [53]

$$w_{fi} = 2\text{Im} [T_{fi}] \delta_{fi} + 2\pi \delta(E_f - E_i) |T_{fi}|^2, \quad (2.17)$$

La delta de Dirac  $\delta(E_f - E_i)$  surge porque  $w_{fi}$  representa la probabilidad de transición a un autoestado específico  $f$ . Esta aparente singularidad puede resolverse si, en cambio, se considera la probabilidad de transición a un conjunto de estados centrados en  $E_f$ . De esta forma, integrando en un entorno  $\Delta E_f$  alrededor de  $E_f$ , se puede obtener la probabilidad de transición por unidad de tiempo y por unidad de ángulo sólido:

$$\frac{dw_{fi}}{d\Omega} = (2\pi)^4 \mu_f k_f |T_{fi}|^2, \quad (2.18)$$

donde se ha tenido en cuenta que el estado inicial  $\psi_i$  no pertenece al conjunto de estados finales bajo consideración, es decir, que  $\delta_{fi} = 0$ . Esto es intrínseco de un proceso (e, 2e). En (2.18),  $\mu_f$  representa la masa reducida entre los sistemas en colisión en el canal final y  $k_f$  es el momento final relativo. Por otra parte, el factor  $(2\pi)^4$  emerge de normalizar a

la función delta [55].

Luego, dividiendo por el flujo incidente de partículas se obtiene una expresión para la sección eficaz diferencial, dada por

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (2\pi)^4 \mu_f \mu_i \frac{k_f}{k_i} |T_{fi}|^2, \quad (2.19)$$

siendo  $\mu_i$  la masa reducida en el canal inicial y  $k_i$  el momento inicial relativo. Finalmente, la sección eficaz total de una transición desde un estado inicial  $i$  hacia un estado final  $f$  será:

$$\sigma = (2\pi)^4 \mu_f \mu_i \frac{k_f}{k_i} \int |T_{fi}|^2 d\Omega. \quad (2.20)$$

Esta cantidad física posee gran relevancia a la hora de cuantificar la probabilidad de que ocurra un evento en un dado proceso de colisión, ya que a partir de su derivación, es evidente que resulta independiente del tiempo que dure la colisión y de la cantidad de partículas incidentes sobre el blanco. Sobre el final de este capítulo se presentará lo que se conoce como sección eficaz triplemente diferencial, la cual se utilizará para cuantificar los distintos procesos (e, 2e) que se analizan en la presente tesis.

### 2.1.3. Método de Onda Distorsionada

De la definición de la sección eficaz total (2.20) se desprende que para obtenerla es necesario calcular la amplitud de transición  $T_{fi}$ . Para ello, resulta conveniente utilizar el método de onda distorsionada. El mismo plantea reescribir el Hamiltoniano como

$$H = H_0 + V = H_0 + U + W = H' + W, \quad (2.21)$$

ya que el objetivo consiste en resolver la mayor parte posible de la perturbación  $V$ . De esta forma, se busca resolver  $H'$  y dejar  $W$  como perturbación. Por otra parte, la perturbación puede no ser la misma en el estado inicial que en el estado final, es decir,

$$\begin{aligned} H_i &= H_f \\ H_{0i} + V_i &= H_{0f} + V_f \\ H_{0i} + U_i + W_i &= H_{0f} + U_f + W_f \\ H'_i + W_i &= H'_f + W_f. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Con el Hamiltoniano reescrito de esta forma, es adecuado también reescribir las funciones de onda  $\Psi_i^+$  y  $\Psi_f^-$  presentadas en (2.11) como

$$\Psi_i^+ = \psi_i + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E_i - H + i\varepsilon} (H - H_{0i}) \psi_i, \quad (2.23a)$$

$$\Psi_f^- = \psi_f + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E_f - H - i\varepsilon} (H - H_{0f}) \psi_f, \quad (2.23b)$$

las cuales, cabe recordar, son soluciones exactas del Hamiltoniano total. Por otra parte, se pueden definir las funciones de onda distorsionadas

$$\chi_i^+ = \psi_i + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E_i - H'_i + i\varepsilon} (H'_i - H_{0i}) \psi_i, \quad (2.24a)$$

$$\chi_f^- = \psi_f + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E_f - H'_f - i\varepsilon} (H'_f - H_{0f}) \psi_f, \quad (2.24b)$$

que serán autoestados de  $H'$ . Por lo tanto, a diferencia de  $\Psi_i^+$  y  $\Psi_f^-$ , las funciones de onda distorsionadas  $\chi_i^+$  y  $\chi_f^-$  se pueden considerar soluciones aproximadas del Hamiltoniano total.

Luego, si se invierten las ecuaciones (2.24) y se reemplazan en (2.23) se pueden escribir las funciones de onda exactas en términos de las funciones de onda distorsionadas, resultando

$$\Psi_i^+ = \chi_i^+ + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E'_i - H + i\varepsilon} W_i \chi_i^+, \quad (2.25a)$$

$$\Psi_f^- = \chi_f^- + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E'_f - H - i\varepsilon} W_f \chi_f^-, \quad (2.25b)$$

donde  $W_i = (H_i - H'_i)$  y  $W_f = (H_f - H'_f)$  son las nuevas perturbaciones, correspondientes a los canales inicial y final, respectivamente, y representan los términos del Hamiltoniano total no resueltos por las funciones de onda distorsionadas  $\chi_i^+$  y  $\chi_f^-$ .

Es momento entonces de resolver la amplitud de transición  $T_{fi}$ . Utilizando las funciones de onda (2.25) y reemplazando en la ecuación (2.15) se puede llegar a las amplitudes de transición de Gell-Mann y Goldberger [54]

$$T_{fi} = \langle \chi_f^- | V_i - W_f | \psi_i \rangle + \langle \chi_f^- | W_f | \Psi_i^+ \rangle, \quad (2.26a)$$

$$T_{fi} = \langle \psi_f | V_f - W_i | \chi_i^+ \rangle + \langle \Psi_f^- | W_i | \chi_i^+ \rangle. \quad (2.26b)$$

Las amplitudes (2.26a) y (2.26b) reciben los nombres de ‘post’ y ‘prior’, respectivamente. Éstos hacen referencia al canal sobre el cual actúa la perturbación:  $W_f$  actúa sobre el canal final (‘post’) y  $W_i$  sobre el canal inicial (‘prior’). Además, la primera implica resolver exactamente el canal inicial mediante  $\Psi_i^+$  y utilizar una solución aproximada para el canal final, a través de  $\chi_f^-$ . En cambio, la segunda involucra una solución exacta en el canal final, mediante  $\Psi_f^-$ , y otra aproximada en el canal inicial, con  $\chi_i^+$ .

Cabe mencionar que si se aproxima la función de onda  $\Psi_i^+$  por  $\chi_i^+$  en (2.26a) o  $\Psi_f^-$  por  $\chi_f^-$  en (2.26b) se puede obtener la Aproximación de Born de Onda Distorsionada (DWBA

por sus siglas en inglés)

$$T_{fi} = \langle \chi_f^- | V_i - W_f | \psi_i \rangle + \langle \chi_f^- | W_f | \chi_i^+ \rangle, \quad (2.27a)$$

$$T_{fi} = \langle \psi_f | V_f - W_i | \chi_i^+ \rangle + \langle \chi_f^- | W_i | \chi_i^+ \rangle. \quad (2.27b)$$

La amplitud de transición resultante representa el primer término en la serie de Born de onda distorsionada, que se obtiene al iterar la ecuación integral (2.25). Sin embargo, en la presente tesis no se hará uso de esta aproximación, utilizando la amplitud de transición de Gell-Mann y Goldberger, presentada en (2.26).

Uno de los objetivos principales de la presente tesis es analizar los efectos de considerar distintas aproximaciones al canal final de un proceso de colisión (e, 2e). Por lo tanto, en lo subsiguiente, se utilizará la versión ‘post’ de la amplitud de transición, dejando que la perturbación actúe sobre este canal y asumiendo que se conoce de forma exacta el canal inicial. Reescribiendo (2.26a), se puede obtener

$$T_{fi} = \langle \chi_f^- | W_f | \Psi_i^+ - \psi_i \rangle + \langle \chi_f^- | V_i | \psi_i \rangle, \quad (2.28)$$

la cual será la versión de la amplitud de transición que se utilizará en la presente tesis.

## 2.2. Descripción de los Estados Inicial y Final

Hasta el momento, la teoría formal de scattering permitió obtener la amplitud de transición (2.28) de un proceso de colisión (e, 2e), sin realizar ninguna especificación de la forma funcional de las funciones de onda involucradas. Sin embargo, esto es necesario para el cálculo de dicha amplitud. Por ello, a continuación, se pondrá el foco en la descripción de los estados inicial y final que se utilizará en la presente tesis, para analizar distintos procesos de simple ionización por impacto de partículas livianas.

Previamente, resulta importante mencionar que, en el caso de blancos multielectrónicos, se trabajará bajo la aproximación de un electrón activo, donde este electrón será el único perteneciente al blanco que experimente una transición desde un estado ligado a un estado en el continuo. Es decir, se tendrá en cuenta la ionización de un único electrón, mientras que los restantes permanecerán ligados al blanco, y en sus respectivos estados cuánticos. Esto último implica asumir que el tiempo de relajación de estos electrones ‘pasivos’ es mucho mayor que el tiempo característico de la colisión. Por lo tanto, se asume que el único efecto de los mismos será el de apantallar la carga de el/los núcleo/s del blanco. Por otra parte, se trabajará también bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual conlleva considerar que el/los núcleo/s se mantienen fijos en sus posiciones de equilibrio, dado que la energía cinética nuclear es mucho más pequeña que la electrónica. De esta forma, el problema se reduce a uno de tres cuerpos.

### 2.2.1. Estado Final

Como fue descripto al inicio de este capítulo, el estado final de un proceso de colisión (e, 2e) debe representar a dos partículas (proyectil y electrón emitido) en el continuo del ion atómico o molecular. En este contexto, el Hamiltoniano total correspondiente al estado final será

$$H_f = -\frac{1}{2m_1}\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{1}{2m_2}\nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + T_{ion}(\mathbf{R}_j) + V(\mathbf{r}_{12}) + V_{ion}(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}_j) + V_{ion}(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_j), \quad (2.29)$$

donde los subíndices 1 y 2 representan al proyectil y electrón activo respectivamente y  $\mathbf{R}_j$  engloba la posición de cada núcleo que compone al blanco. Además,  $T_{ion}(\mathbf{R}_j)$  hace referencia a la energía cinética del ion remanente y  $V_{ion}(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}_j)$  y  $V_{ion}(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_j)$  son las energías potenciales de las partículas en el continuo producto de su interacción con el ion remanente. Por otro lado, el cuarto término describe la interacción entre el proyectil y el electrón activo, siendo  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ .

Como se observa en la amplitud de transición (2.28) es necesario encontrar la función de onda distorsionada  $\chi_f^-$ . Para ello, el objetivo es escribir el Hamiltoniano total del estado final como  $H_f = H'_f + W_f$ , recordando que  $\chi_f^-$  será autoestado de  $H'_f$ :

$$\begin{aligned} H'_f \chi_f^- &= E_f \chi_f^- \\ (H_f - E_f) \chi_f^- &= W_f \chi_f^-, \end{aligned} \quad (2.30)$$

siendo  $E_f$  la energía del estado final. Bajo la aproximación Born-Oppenheimer, se puede aproximar  $T_{ion}(\mathbf{R}_j)$  a cero y por lo tanto,

$$E_f = \frac{k_1^2}{2m_1} + \frac{k_2^2}{2m_2}, \quad (2.31)$$

donde se ha considerado que el proyectil es dispersado con momento  $\mathbf{k}_1$  y el electrón activo es emitido con momento  $\mathbf{k}_2$ , y

$$H_f = -\frac{1}{2m_1}\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{1}{2m_2}\nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + V(\mathbf{r}_{12}) + V_{ion}(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}_j) + V_{ion}(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_j). \quad (2.32)$$

De esta forma, la parte cinética del Hamiltoniano  $H_f$ , resulta diagonal en las coordenadas  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . Sin embargo, este Hamiltoniano, tal cual está escrito en (2.32), no resulta separable en estas coordenadas producto de la interacción  $V(\mathbf{r}_{12})$ , siendo muy tentador dejar este término como la perturbación final  $W_f$ . No obstante, sería una aproximación muy severa, dado que a baja energía, donde el momento relativo entre las partículas en el continuo no sea grande, es necesario que la función de onda distorsionada resultante describa dicha interacción. Por ello, el acercamiento más adecuado, en los métodos de onda distorsionada, es utilizar como variables independientes al conjunto de vectores

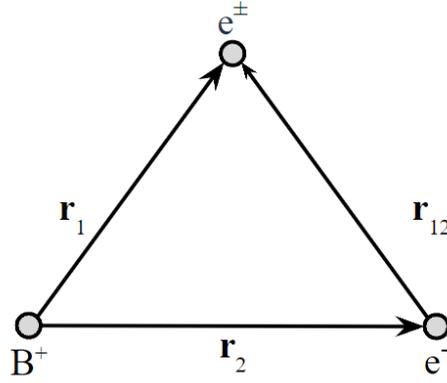


Figura 2.3: Esquema de las coordenadas generalizadas no ortogonales ( $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12}$ ) que se utilizan en la presente tesis.

( $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12}$ ). Este conjunto se conoce como ‘coordenadas generalizadas no ortogonales’: generalizadas, porque  $\mathbf{r}_{12}$  es linealmente dependiente de  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$ , y no ortogonales porque no diagonalizan los términos cinéticos del Hamiltoniano. En la Figura 2.3 se puede observar un esquema de la representación de estos vectores.

En este sentido, se hará uso de la formulación matricial de Crothers y Dubé [56] para transformar los términos cinéticos del Hamiltoniano  $H_f$  a la representación en coordenadas generalizadas no ortogonales, comenzando por definir el Hamiltoniano cinético  $H_c$  como

$$H_c = -\frac{1}{2}Q_r^T M_r Q_r, \quad (2.33)$$

siendo el vector columna

$$Q_r = \begin{pmatrix} \nabla_{\mathbf{r}_1} \\ \nabla_{\mathbf{r}_2} \end{pmatrix}, \quad (2.34)$$

y la matriz

$$M_r = \begin{pmatrix} m_1^{-1} & 0 \\ 0 & m_2^{-1} \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

donde  $m_1 = m_2 = 1$  u.a. son las masas del proyectil y electrón activo, respectivamente. De la misma forma, se busca llegar a escribir el Hamiltoniano cinético como

$$H_c = -\frac{1}{2}Q^T M Q, \quad (2.36)$$

para el vector columna

$$Q = \begin{pmatrix} \nabla_{\mathbf{r}_1} \\ \nabla_{\mathbf{r}_2} \\ \nabla_{\mathbf{r}_{12}} \end{pmatrix}. \quad (2.37)$$

Lo único que hace falta es conocer la matriz transformación entre  $Q_r$  y  $Q$ , tal que  $Q = M'Q_r$ . Teniendo en cuenta que la transformación entre estos conjuntos de coordenadas es

trivial, se puede hallar fácilmente que la matriz transformación resulta

$$M' = \begin{pmatrix} +1 & 0 \\ 0 & +1 \\ +1 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.38)$$

Finalmente, realizando la transformación en el Hamiltoniano cinético

$$H_c = -\frac{1}{2}Q^T M' M_r M'^T Q, \quad (2.39)$$

lleva al resultado

$$H_c = -\frac{1}{2m_1}\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{1}{2m_2}\nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{1}{2\mu_{12}}\nabla_{\mathbf{r}_{12}}^2 - \left( \frac{1}{m_1}\nabla_{\mathbf{r}_1} - \frac{1}{m_2}\nabla_{\mathbf{r}_2} \right) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{12}}, \quad (2.40)$$

siendo  $\mu_{12} = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) = 1/2$  la masa reducida del sistema proyectil-electrón activo. Con esta nueva representación de los términos cinéticos, se puede reescribir el Hamiltoniano total  $H_f$  como

$$\begin{aligned} H_f = & \left[ -\frac{1}{2m_1}\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}_j) \right] + \left[ -\frac{1}{2m_2}\nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_j) \right] \\ & + \left[ -\frac{1}{2\mu_{12}}\nabla_{\mathbf{r}_{12}}^2 + V(\mathbf{r}_{12}) \right] - \left( \frac{1}{m_1}\nabla_{\mathbf{r}_1} - \frac{1}{m_2}\nabla_{\mathbf{r}_2} \right) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{12}}. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Es evidente que en esta representación, el Hamiltoniano quedaría separable en las coordenadas generalizadas no ortogonales si no fuera por el último término, el cual tiene en cuenta los términos cinéticos no diagonales. Resulta conveniente, entonces, proponer que el Hamiltoniano  $H'_f$  que se está buscando, sí sea separable en este conjunto de coordenadas y, por lo tanto, su autoestado  $\chi_f^-$  se podrá escribir como el producto de tres ondas distorsionadas

$$\chi_f^- = \chi^-(\mathbf{k}_1, \mathbf{r}_1) \chi^-(\mathbf{k}_2, \mathbf{r}_2) \zeta^-(\mathbf{k}_{12}, \mathbf{r}_{12}), \quad (2.42)$$

donde cada una de ellas represente la solución de un subsistema de dos partículas:

$$\begin{cases} \chi^-(\mathbf{k}_1, \mathbf{r}_1) & : \text{ proyectil-ion remanente,} \\ \chi^-(\mathbf{k}_2, \mathbf{r}_2) & : \text{ electrón emitido-ion remanente,} \\ \zeta^-(\mathbf{k}_{12}, \mathbf{r}_{12}) & : \text{ proyectil-electrón emitido,} \end{cases}$$

siendo  $\mathbf{k}_{12} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$  el momento relativo entre las partículas en el continuo.

Por otra parte, y teniendo en cuenta (2.31), se propone que las funciones de onda

distorsionadas  $\chi^- (\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i)$ , con  $i = 1, 2$ , sean soluciones de la ecuación diferencial

$$\left[ -\frac{1}{2m_i} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ion} (\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) - \frac{k_i^2}{2m_i} \right] \chi^- (\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i) = 0, \quad (2.43)$$

la cual corresponde a la ecuación de Schrödinger de una partícula en el continuo del potencial  $V_{ion} (\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j)$ , con energía  $k_i^2/(2m_i)$ . Al tratarse de una partícula en el continuo, se busca que su solución sea una onda plana modificada, de la forma

$$\chi^- (\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i) = \frac{e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_i}}{(2\pi)^{3/2}} f^- (\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i), \quad (2.44)$$

donde  $(2\pi)^{3/2}$  es un factor de normalización y la distorsión  $f^- (\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i)$  estará gobernada por la ecuación diferencial:

$$\left[ -\frac{1}{2m_i} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{ion} (\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) - \frac{i}{m_i} \mathbf{k}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} \right] f^- (\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i) = 0. \quad (2.45)$$

En este sentido, los primeros cuatro términos del Hamiltoniano total (2.41) forman parte del Hamiltoniano  $H'_f$  que estamos buscando. Resta determinar cuáles de los siguientes cuatro términos terminan de constituir este Hamiltoniano y cuáles definirán la perturbación  $W_f$ . Para ello, resulta conveniente reemplazar la función de onda distorsionada (2.42) en la ecuación (2.30), para obtener

$$\left[ -\frac{1}{2\mu_{12}} \nabla_{\mathbf{r}_{12}}^2 + V (\mathbf{r}_{12}) - \left( \frac{1}{m_1} \nabla_{\mathbf{r}_1} - \frac{1}{m_2} \nabla_{\mathbf{r}_2} \right) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{12}} \right] \chi_f^- = W_f \chi_f^-. \quad (2.46)$$

Si ahora, se utilizan las ondas planas modificadas, definidas en (2.44), y se dejan operar los gradientes  $\nabla_{\mathbf{r}_1}$  y  $\nabla_{\mathbf{r}_2}$  sobre ellas, esta ecuación queda de la forma

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{1}{2\mu_{12}} \nabla_{\mathbf{r}_{12}}^2 + V (\mathbf{r}_{12}) - \frac{i}{\mu_{12}} (\mu_{12} \mathbf{k}_{12}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{12}} \right] \chi_f^- \\ & - \left[ \left( \frac{\nabla_{\mathbf{r}_1} f^- (\mathbf{k}_1, \mathbf{r}_1)}{f^- (\mathbf{k}_1, \mathbf{r}_1)} - \frac{\nabla_{\mathbf{r}_2} f^- (\mathbf{k}_2, \mathbf{r}_2)}{f^- (\mathbf{k}_2, \mathbf{r}_2)} \right) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{12}} \right] \chi_f^- = W_f \chi_f^-, \end{aligned} \quad (2.47)$$

donde se ha tenido en cuenta que  $m_1 = m_2 = 1$  u.a.. Curiosamente, el primer corchete resulta independiente de las coordenadas  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  y, además, es idéntico a la ecuación (2.45), pero para una masa reducida  $\mu_{12}$  y un momento relativo  $\mu_{12} \mathbf{k}_{12}$ . Por lo tanto, se propone que la función de onda  $\zeta^- (\mathbf{k}_{12}, \mathbf{r}_{12})$  que describe la interacción entre las partículas en el continuo sea igual a

$$\zeta^- (\mathbf{k}_{12}, \mathbf{r}_{12}) = f^- (\mu_{12} \mathbf{k}_{12}, \mathbf{r}_{12}), \quad (2.48)$$

y de esta forma quedan constituidos el Hamiltoniano  $H'_f$  como

$$H'_f = \left[ -\frac{1}{2m_1} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}_j) \right] + \left[ -\frac{1}{2m_2} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_j) \right] + \left[ -\frac{1}{2\mu_{12}} \nabla_{\mathbf{r}_{12}}^2 + V(\mathbf{r}_{12}) - \frac{i}{\mu_{12}} (\mu_{12} \mathbf{k}_{12}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{12}} \right], \quad (2.49)$$

y la perturbación  $W_f$  como

$$W_f = - \left( \frac{\nabla_{\mathbf{r}_1} f^-(\mathbf{k}_1, \mathbf{r}_1)}{f^-(\mathbf{k}_1, \mathbf{r}_1)} - \frac{\nabla_{\mathbf{r}_2} f^-(\mathbf{k}_2, \mathbf{r}_2)}{f^-(\mathbf{k}_2, \mathbf{r}_2)} \right) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{12}}. \quad (2.50)$$

Finalmente, la onda distorsionada  $\chi_f^-$  que describirá el estado final de los distintos procesos (e, 2e) que se analizan en la presente tesis, autoestado del Hamiltoniano (2.49), queda de la forma

$$\chi_f^- = \frac{e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1 + i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2}}{(2\pi)^3} f^-(\mathbf{k}_1, \mathbf{r}_1) f^-(\mathbf{k}_2, \mathbf{r}_2) f^-(\mu_{12} \mathbf{k}_{12}, \mathbf{r}_{12}), \quad (2.51)$$

donde la forma funcional de las distorsiones  $f^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i)$  dependerá de los potenciales de interacción  $V$  y  $V_{ion}$  que se consideren en cada caso particular. Sobre ellos, se pueden realizar distintas aproximaciones, que incluyan más o menos información del blanco. A continuación, se presentará la más simple de ellas y en los siguientes capítulos se irán introduciendo aproximaciones más complejas, en función del blanco involucrado.

### Función de Onda 3C

Una primera aproximación que se puede realizar sobre los potenciales de interacción  $V$  y  $V_{ion}$  es considerar que todas las interacciones son puramente Coulombianas y entre cuerpos puntuales. En primer lugar, se considerará que el blanco se encuentra aislado de sus alrededores por lo que la interacción entre las partículas en el continuo estará dada por

$$V(\mathbf{r}_{12}) = \frac{Z_1 Z_2}{|\mathbf{r}_{12}|}, \quad (2.52)$$

donde  $Z_1 = \pm 1$  y  $Z_2 = -1$  son las cargas del proyectil (+: positrón; -: electrón) y electrón activo, respectivamente.

En segundo lugar, se aproximará al blanco como un único centro de carga  $Z_t$ , despreciando así completamente la naturaleza multicéntrica del mismo, en el caso de ser molecular. De esta forma, la interacción del blanco, tanto con el proyectil como con el electrón emitido, también será de la forma

$$V_{ion}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = \frac{Z_i Z_t}{|\mathbf{r}_i|}, \quad i = 1, 2. \quad (2.53)$$

En este sentido, la ecuación diferencial (2.45) para las distorsiones  $f^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i)$  en el caso de dos cuerpos Coulombianos resulta

$$\left[ -\frac{1}{2m_i} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{Z_i Z_t}{|\mathbf{r}_i|} - \frac{i}{m_i} \mathbf{k}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} \right] f^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i) = 0, \quad i = 1, 2. \quad (2.54)$$

la cual puede ser resuelta en coordenadas parabólicas [57], definidas por

$$\xi_i = r_i + \hat{\mathbf{k}}_i \cdot \mathbf{r}_i, \quad (2.55a)$$

$$\eta_i = r_i - \hat{\mathbf{k}}_i \cdot \mathbf{r}_i. \quad (2.55b)$$

Reescribiendo los operadores laplaciano  $\nabla_{\mathbf{r}_i}^2$  y gradiente  $\nabla_{\mathbf{r}_i}$  en estas coordenadas y sustituyéndolos en (2.54) se puede demostrar que dicha ecuación queda completamente separable [58]. Además, la coordenada parabólica  $\xi_i$  describe una onda saliente, mientras que  $\eta_i$  describe una onda entrante. De esta forma, cada una de ellas describe una solución física relevante, ya sea satisfaciendo condiciones de onda salientes (−) o entrantes (+). Por lo tanto, la solución de la ecuación (2.54) que represente ya sea una u otra onda depende de una sola de estas coordenadas. Como se ha indicado anteriormente, el estado final de un proceso de colisión (e, 2e) está descrito por una función de onda distorsionada que satisface condiciones de onda salientes. Por ello, se retendrá la solución dependiente de  $\xi_i$ , cuya ecuación diferencial está dada por

$$\left[ \frac{\partial}{\partial \xi_i} \xi_i \frac{\partial}{\partial \xi_i} + ik_i \xi_i \frac{\partial}{\partial \xi_i} - Z_i Z_t m_i \right] f^-(\xi_i) = 0. \quad (2.56)$$

La solución regular a esta ecuación es una función hipergeométrica confluyente [59]

$$f^-(\xi_i) = N^-(\alpha_i) {}_1F_1(i\alpha_i, 1, -ik_i \xi_i), \quad (2.57)$$

donde  $\alpha_i = Z_i Z_t m_i / k_i$  se conoce como parámetro de Sommerfeld y  $N^-(\alpha_i)$  es un factor de normalización dado por

$$N^-(\alpha_i) = e^{-\frac{\pi}{2}\alpha_i} \Gamma(1 - i\alpha_i). \quad (2.58)$$

Reemplazando, entonces, esta solución para la distorsión  $f^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i)$  en la ecuación de la onda distorsionada del estado final (2.51) se obtiene la función de onda

$$\chi_f^{-(3C)} = C^-(\mathbf{k}_1, \mathbf{r}_1) C^-(\mathbf{k}_2, \mathbf{r}_2) N^-(\alpha_{12}) {}_1F_1\left(i\alpha_{12}/\mu_{12}, 1, -i\mu_{12}k_{12}(r_{12} + \hat{\mathbf{k}}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12})\right), \quad (2.59)$$

donde las funciones  $C^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i)$  se conocen como ondas Coulombianas y se definen como

$$C^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i) = \frac{e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_i}}{(2\pi)^{3/2}} N^-(\alpha_i) {}_1F_1\left(i\alpha_i, 1, -ik_i(r_i + \hat{\mathbf{k}}_i \cdot \mathbf{r}_i)\right). \quad (2.60)$$

La onda distorsionada (2.59) se conoce como Función de Onda 3C en la literatura electrón-átomo, dado que representa el producto entre tres ondas Coulombianas, o también como Onda Distorsionada Coulombiana (CDW por sus siglas en inglés) [60]. La misma puede ser derivada, también, de forma directa resolviendo el problema de tres cuerpos Coulombianos como se detalla en el Apéndice A.

### 2.2.2. Estado Inicial

Una vez obtenida la función de onda que caracteriza al estado final, queda pendiente encontrar aquella que describa al estado inicial, la cual debe representar a un electrón en el continuo incidiendo sobre un blanco atómico o molecular en estado fundamental. Como se observa en la amplitud de transición (2.28) es necesario plantear dos funciones de onda, soluciones de distintos Hamiltonianos. En primer lugar,  $\psi_i$ , solución del Hamiltoniano sin perturbar  $H_{0i}$  y, en segundo lugar,  $\Psi_i^+$ , solución exacta del Hamiltoniano total  $H_i$ . Además, es importante reiterar que se trabajará sobre la aproximación de un electrón activo.

En este contexto, el Hamiltoniano total correspondiente al estado inicial será

$$H_i = -\frac{1}{2m_1} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{1}{2m_2} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + V(\mathbf{r}_{12}) + V_{ion}(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}_j) + V_{ion}(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_j), \quad (2.61)$$

recordando que se está trabajando sobre la aproximación de Born-Oppenheimer, donde  $T_{ion}(\mathbf{R}_j) \rightarrow 0$ . Para determinar las funciones de onda  $\psi_i$  y  $\Psi_i^+$ , es necesario separar este Hamiltoniano en uno sin perturbar

$$H_{0i} = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + V_{ion}(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_j), \quad (2.62)$$

y su correspondiente perturbación

$$V_i = V(\mathbf{r}_{12}) + V_{ion}(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}_j), \quad (2.63)$$

donde se ha tenido en cuenta que  $m_1 = m_2 = 1 \text{ u.a.}$ .

En este sentido, el Hamiltoniano sin perturbar queda desacoplado y se puede escribir su autoestado simplemente como el producto de una onda plana que describa al proyectil y la función de onda que represente al estado ligado del electrón activo en su orbital

correspondiente

$$\psi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} \varphi_i(\mathbf{r}_2), \quad (2.64)$$

siendo  $\mathbf{k}_0$  el momento inicial del proyectil. Esta función de onda se conoce como estado inicial de Born [61]. Cabe mencionar que si se aproxima la función de onda exacta  $\Psi_i^+$  por  $\psi_i$  en la amplitud de transición (2.28) sólo sobrevive el segundo término, resultando

$$T_{fi}^{FBA} = \langle \chi_f^- | V_i | \psi_i \rangle. \quad (2.65)$$

Este modelo se conoce como la Primera Aproximación de Born (FBA por sus siglas en inglés), la cual desprecia por completo las interacciones del proyectil con el electrón activo y el blanco en el canal inicial.

En cambio, si se tienen en cuenta estas interacciones, contenidas en la perturbación  $V_i$ , se debe encontrar la solución exacta  $\Psi_i^+$ , autoestado del Hamiltoniano total  $H_i$ . Salvo que se indique lo contrario, se considerará que el blanco se encuentra aislado de sus alrededores. De esta forma,

$$V(\mathbf{r}_{12}) = \frac{Z_1 Z_2}{|\mathbf{r}_{12}|}, \quad (2.66)$$

donde  $Z_1 = \pm 1$  y  $Z_2 = -1$ , recordando que el signo superior refiere a un proyectil positrón, mientras que el inferior a un proyectil electrón. Por otra parte, la interacción  $V_{ion}(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}_j)$  corresponderá asintóticamente al potencial Coulombiano de una carga  $Z_t = +1$ . En este contexto, en el marco de los métodos de onda distorsionada, existen diversas representaciones de  $\Psi_i^+$ , siendo una de las más utilizadas el Estado Inicial Eikonal, mejor conocida como EIS por sus siglas en inglés, y que está dada por:

$$\Psi_i^+ = \frac{e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} \varepsilon(\mathbf{r}_1) \varepsilon(\mathbf{r}_{12}) \varphi_i(\mathbf{r}_2). \quad (2.67)$$

Esta representación retiene los efectos del potencial Coulombiano a largo alcance, tenidos en cuenta a través de las fases eikonales

$$\varepsilon(\mathbf{r}_1) = e^{\frac{iZ_1 Z_t}{k_0} \ln(k_0 r_1 - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_1)}, \quad (2.68a)$$

$$\varepsilon(\mathbf{r}_{12}) = e^{\frac{iZ_1 Z_2}{k_0} \ln(k_0 r_{12} - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_{12})}, \quad (2.68b)$$

las cuales se obtienen a partir de la expansión asintótica del problema Coulombiano exacto, para condiciones de borde entrantes, como se detalla en el Apéndice A.

La consideración de la función de onda (2.67) junto con el estado final (2.59) se conoce como aproximación CDW-EIS (estado final CDW, estado inicial EIS). Ésta, ha sido utilizada con enorme éxito en el caso de ionización de átomos por impacto de iones a lo largo de las últimas cuatro décadas [62-71], y más recientemente en estudios de ionización

de la molécula de H<sub>2</sub>O [72-74], mientras que para impacto de electrones o positrones su implementación ha sido mucho más limitada [37, 75-78].

Por último, queda describir la función de onda del electrón ligado en el potencial del blanco atómico o molecular  $\varphi_i(\mathbf{r}_2)$ . Para ello, es necesario definir el potencial de interacción  $V_{ion}(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_j)$ , lo que implica conocer cuál es el blanco involucrado en el proceso de colisión y los detalles del orbital que ocupa este electrón. En este sentido, su evaluación será tratada en los capítulos siguientes, previo al análisis de cada proceso de ionización que se analice.

De esta forma, se han definido todos los operadores y las funciones de onda necesarios para calcular la amplitud de transición (2.28), y así poder cuantificar los procesos de colisión (e, 2e), a través de secciones eficaces triplemente diferenciales. A continuación se definirán estas cantidades y se detallará el método elegido para su cálculo.

### 2.3. Sección Eficaz Triplemente Diferencial

Cualquier proceso de colisión, particularmente el de simple ionización, se puede cuantificar mediante el cálculo de su sección eficaz, ya sea de carácter total o diferencial, como se presentó en la sección 2.1.2. A lo largo de la presente tesis, se eligió cuantificar estos procesos calculando lo que se conoce como sección eficaz triplemente diferencial (TDCS por sus siglas en inglés), la cual es función explícita de todos los parámetros cinemáticos involucrados en la colisión, a excepción del spin. De esta manera, representa una prueba muy interesante para los modelos teóricos, ya que se puede explorar todo el espacio de energías para identificar las regiones de validez de los mismos.

En este sentido, es importante definir las condiciones cinemáticas de la colisión, algunas de las cuales ya fueron enunciadas. En primer lugar, el estado inicial consiste de un proyectil positrón o electrón, que incide con momento  $\mathbf{k}_0$  y energía  $E_0 = k_0^2/(2m_1)$  sobre un blanco atómico o molecular con energía  $\varepsilon_i$ . En segundo lugar, en el estado final, el proyectil saldrá dispersado con momento  $\mathbf{k}_1$  y el electrón activo, inicialmente ligado, será emitido con momento  $\mathbf{k}_2$ . Por lo tanto, las partículas en el continuo tendrán energía  $E_1 = k_1^2/(2m_1)$  y  $E_2 = k_2^2/(2m_2)$ , y el ion remanente quedará con energía  $\varepsilon_f$ . En este sentido, la conservación de la energía en el sistema centro de masa establece la condición

$$E = \frac{k_0^2}{2m_1} + \varepsilon_i = \frac{k_1^2}{2m_1} + \frac{k_2^2}{2m_2} + \varepsilon_f, \quad (2.69)$$

donde la diferencia de energía entre los estados inicial y final del blanco  $\varepsilon_i - \varepsilon_f$  es simplemente la energía de ligadura del electrón activo  $E_I$  o, en términos absolutos, el potencial de ionización del orbital que ocupe dicho electrón.

Por otra parte, las direcciones de dispersión  $\hat{\mathbf{k}}_1$  y  $\hat{\mathbf{k}}_2$  de las partículas en el estado final quedarán definidas por los pares de ángulos esféricos  $\Omega_1 = (\phi_1, \theta_1)$  y  $\Omega_2 = (\phi_2, \theta_2)$ ,

mientras que la dirección incidente  $\hat{\mathbf{k}}_0$  se fija según el eje  $z$ . Salvo que se indique lo contrario, el proyectil será dispersado siempre en el plano  $xz$ , por lo que se fija el ángulo  $\phi_1 = 0^\circ$ . A lo largo de la presente tesis, se considerará emisión electrónica en tres planos distintos: el plano de colisión  $xz$ , el plano semiperpendicular  $yz$  y el plano perpendicular  $xy$ . Éstos se muestran en la Figura 2.4.

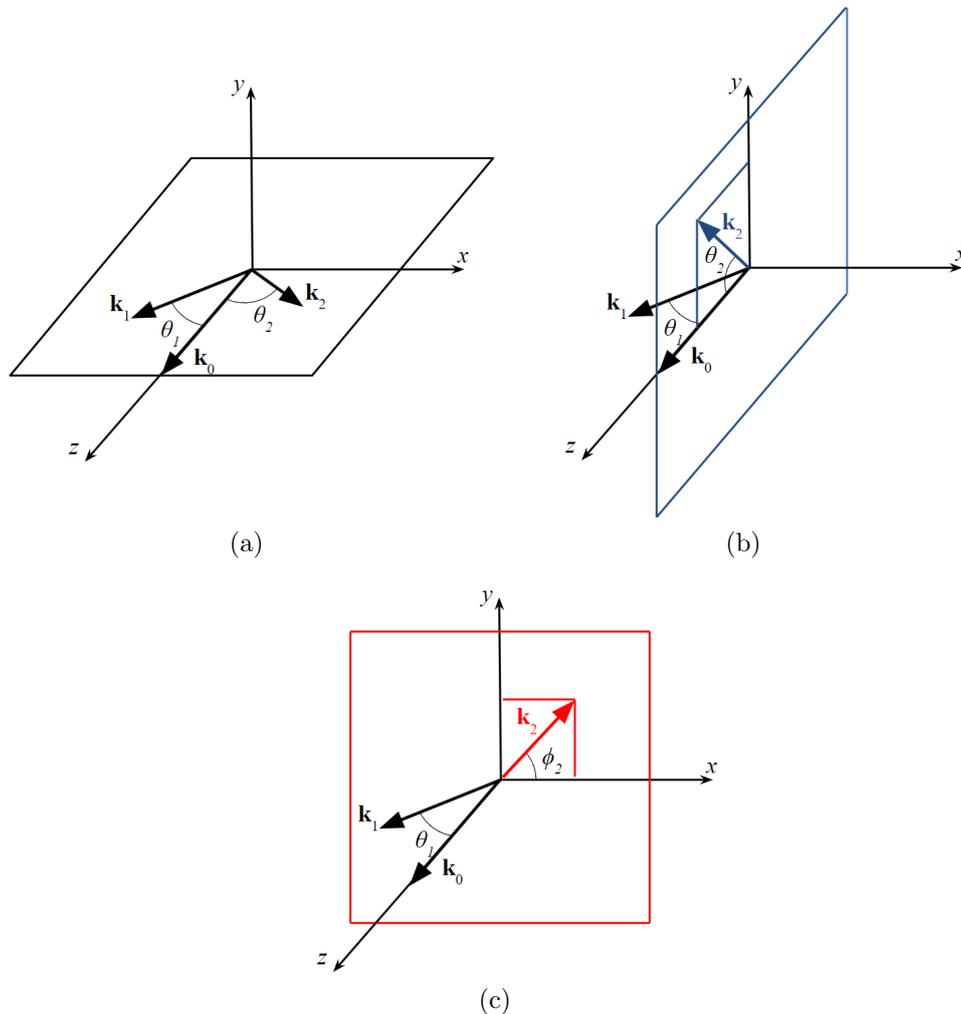


Figura 2.4: Planos de emisión electrónica considerados en la presente tesis: (a) el plano de colisión  $xz$  ( $\phi_2 = 0^\circ$ ), (b) el plano semiperpendicular  $yz$  ( $\phi_2 = 90^\circ$ ) y (c) el plano perpendicular  $xy$  ( $\theta_2 = 90^\circ$ ). Los ángulos de  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  y  $\phi_2$  son tomados positivos en sentido antihorario.

El plano de colisión  $xz$  (Figura 2.4a) está definido por las direcciones  $\hat{\mathbf{k}}_0$  y  $\hat{\mathbf{k}}_1$ , por lo que el electrón activo sale emitido del blanco en la dirección  $\hat{\mathbf{k}}_2$ , barriendo un ángulo  $\theta_2$  respecto del eje  $z$ , con  $\phi_2 = 0^\circ$ . El plano semiperpendicular  $yz$  (Figura 2.4b) está definido como el plano perpendicular al plano de colisión que contiene la dirección  $\hat{\mathbf{k}}_0$ . De este modo, el electrón ligado es emitido nuevamente en la dirección  $\hat{\mathbf{k}}_2$ , barriendo un ángulo  $\theta_2$  respecto del eje  $z$ , pero con  $\phi_2 = 90^\circ$ . Por último, el plano perpendicular  $xy$  (Figura 2.4c) se define como el plano perpendicular a la dirección incidente  $\hat{\mathbf{k}}_0$ , y, entonces, el electrón

activo sale emitido del blanco en la dirección  $\hat{\mathbf{k}}_2$ , barriendo un ángulo  $\phi_2$  respecto del eje  $x$ , con  $\theta_2 = 90^\circ$ .

Finalmente, la sección eficaz triplemente diferencial (TDCS), necesaria para cuantificar los procesos de simple ionización que se analizan en la presente tesis, se puede escribir de la forma

$$\frac{d^3\sigma}{dE d\Omega_1 d\Omega_2} = N_e (2\pi)^4 \frac{k_1 k_2}{k_0} |T_{fi}|^2, \quad (2.70)$$

siendo  $N_e$  la cantidad de electrones presentes en el orbital que ocupa el electrón ligado, y  $T_{fi}$  la amplitud de transición entre los estados inicial y final, definida en (2.28). Integrando esta expresión respecto de los ángulos sólidos  $\Omega_1$  y  $\Omega_2$ , y respecto de la energía de las partículas en el continuo se puede obtener la sección eficaz total, definida en (2.20).

Como se trabaja con proyectiles livianos, hay que considerar que cuando se incide con electrones sobre el blanco, las partículas en el continuo del estado final serán indistinguibles, dado que se asume que tanto el electrón incidente como el blanco no están polarizados y que no se tiene información de los estados finales de spin. Por lo tanto, se debe tener en cuenta la posibilidad de que el proyectil y el electrón activo salgan en las direcciones intercambiadas. Se puede demostrar, entonces, que para proyectiles electrones se reescribe la TDCS como [57]

$$\frac{d^3\sigma}{dE d\Omega_1 d\Omega_2} = N_e (2\pi)^4 \frac{k_1 k_2}{k_0} \left[ \frac{1}{4} |T_{fi}^D + T_{fi}^E|^2 + \frac{3}{4} |T_{fi}^D - T_{fi}^E|^2 \right], \quad (2.71)$$

donde  $T_{fi}^D$  se conoce como amplitud de transición directa y  $T_{fi}^E$  como amplitud de intercambio, que difiere de la primera por tener los momentos  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$  intercambiados en el estado final:  $T_{fi}^E(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = T_{fi}^D(\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1)$ . Ésta puede considerarse como la forma general de la TDCS, si se tiene en cuenta que en el caso de proyectiles positrones la amplitud de intercambio sea igual a cero.

### 2.3.1. Promedio sobre las orientaciones moleculares

La TDCS (2.71) corresponde, entonces, al proceso de simple ionización de un blanco atómico o molecular por impacto de partículas livianas. No obstante, hasta el momento no se ha mencionado que en el caso de contar con un blanco molecular, se debe tener en cuenta la orientación del mismo respecto del haz incidente. Sin embargo, la mayoría de experimentos que reportan resultados de TDCS no logran determinarla en el instante de colisión, teniendo que recolectar un gran número de eventos, asumiendo que la orientación espacial de las moléculas permanece constante durante el tiempo de colisión, en una distribución aleatoria.

Por otro lado, los modelos teóricos deben definir la orientación de la molécula al momento de calcular la TDCS. La misma es necesaria para obtener la amplitud de transición (2.28), ya que tiene que especificarse dentro de los potenciales de interacción  $V_{ion}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j)$

a través de los vectores  $\mathbf{R}_j$ , que describen la posición de cada núcleo  $j$ . Bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, se puede considerar a la molécula como un cuerpo rígido, haciendo uso de los ángulos de Euler para definir su orientación respecto del haz incidente. La convención elegida es la denominada  $Z_\alpha Y_\beta Z_\gamma$  [79]. Ésta consiste de una primera rotación en un ángulo  $\alpha$  alrededor del eje  $z$ , una segunda rotación  $\beta$  alrededor del nuevo eje  $y$  y una última rotación  $\gamma$  alrededor del nuevo eje  $z$ , donde  $\alpha \in [0, 2\pi)$ ,  $\beta \in [0, \pi]$  y  $\gamma \in [0, 2\pi)$ . A modo de ejemplo, en la Figura 2.5 se muestran cuatro orientaciones distintas de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , respecto de la dirección del haz incidente  $\hat{z}$ , definidas por los conjuntos  $(\alpha, \beta, \gamma) = (0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ ,  $(\alpha, \beta, \gamma) = (90^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ ,  $(\alpha, \beta, \gamma) = (90^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$  y  $(\alpha, \beta, \gamma) = (90^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ .

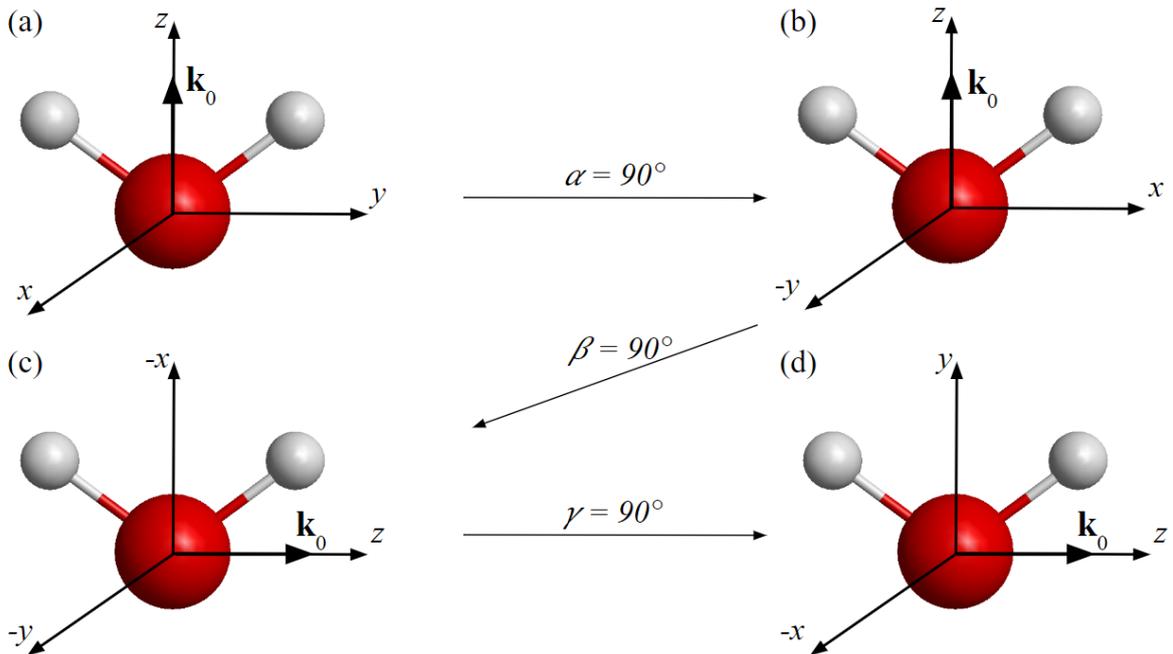


Figura 2.5: Distintas orientaciones del blanco molecular  $\text{H}_2\text{O}$  respecto del haz incidente, definidas por el conjunto de ángulos de Euler  $(\alpha, \beta, \gamma)$ : (a)  $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ , (b)  $(90^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ , (c)  $(90^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ , (d)  $(90^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ .

De esta forma, si se desea contrastar los modelos teóricos con aquellos experimentos que no resuelven la orientación molecular, se debe promediar la TDCS sobre los ángulos de Euler  $(\alpha, \beta, \gamma)$ , a través de la integral

$$\frac{d^3\sigma}{dE d\Omega_1 d\Omega_2} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{d^6\sigma}{dE d\Omega_1 d\Omega_2 d\alpha d\beta d\gamma} \sin(\beta) d\alpha d\beta d\gamma, \quad (2.72)$$

donde al integrando, dependiente del conjunto  $(\alpha, \beta, \gamma)$ , se lo puede llamar Sección Eficaz Completamente Diferencial (FDCS por sus siglas en inglés).

La integral (2.72) se puede resolver de manera numérica, evaluando la FDCS para una orientación particular, y luego, repitiendo el proceso para un número de orientaciones

suficientes, de forma tal que dicho promediado sea preciso. En la presente tesis se utiliza la regla de Simpson compuesta para aproximar las integrales involucradas en dicho promedio. Esta regla consiste en dividir el intervalo de integración en  $2n$  regiones iguales y sumar las contribuciones de todas ellas [59]. La fórmula se escribe como

$$\int_{x_0}^{x_{2n}} f(x) dx = \frac{h}{3} \left[ f(x_0) + 4 \sum_{\substack{n=1 \\ n \text{ impar}}}^{2n-1} f(x_n) + 2 \sum_{\substack{n=2 \\ n \text{ par}}}^{2n-2} f(x_n) + f(x_{2n}) \right], \quad (2.73)$$

siendo  $h = (x_{2n} - x_0)/2n$ , el paso de integración. La elección del mismo establece la precisión con que se aproxima la integral y será especificado para cada blanco particular donde se realice dicho promediado.

Por otra parte, existe un caso particular donde la integral (2.72) se puede resolver de manera analítica. Para ello, deben darse dos condiciones: que el potencial de interacción  $V_{ion}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j)$  sea aproximado a un potencial monocéntrico en el estado final y que la función de onda del orbital molecular inicial pueda ser escrita respecto de un único centro. La segunda condición permite que  $\varphi_i(\mathbf{r}_2)$  se pueda separar en una parte radial y otra angular, a través del uso de armónicos esféricos,

$$\varphi_i(\mathbf{r}_2) = \sum_{l_i m_i} b_i R_{l_i}^{m_i}(r_2) Y_{l_i}^{m_i}(\hat{\mathbf{r}}_2). \quad (2.74)$$

De esta forma, definiendo el operador rotación

$$D_{\mu m_i}^{(l_i)}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{i\mu\gamma} d_{\mu m_i}^{(l_i)}(\beta) e^{im_i\alpha}, \quad (2.75)$$

$\varphi_i(\mathbf{r}_2)$  puede ser expresada explícitamente en función de los ángulos de Euler, como

$$\varphi_i(\mathbf{r}_2) = \sum_{l_i m_i} \sum_{\mu=-l_i}^{l_i} b_i R_{l_i}^{m_i}(r_2) D_{\mu m_i}^{(l_i)}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{l_i}^{\mu}(\hat{\mathbf{r}}_2). \quad (2.76)$$

donde las funciones  $d_{\mu m_i}^{(l_i)}$  están definidas a través de polinomios de Jacobi [79, 80].

En este sentido, la amplitud de transición, para una orientación particular de los ejes moleculares, puede ser escrita como

$$T_{fi} = \sum_{l_i m_i} \sum_{\mu=-l_i}^{l_i} b_i D_{\mu m_i}^{(l_i)}(\alpha, \beta, \gamma) S_{l_i m_i}^{\mu}, \quad (2.77)$$

donde  $S_{l_i m_i}^{\mu}$  se define como (2.28) pero reemplazando  $\varphi_i(\mathbf{r}_2)$  por

$$\varphi_{l_i m_i}^{\mu}(\mathbf{r}_2) = R_{l_i}^{m_i}(r_2) Y_{l_i}^{\mu}(\hat{\mathbf{r}}_2). \quad (2.78)$$

Finalmente, se puede hacer uso de la relación de ortogonalidad

$$\frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} D_{\mu m}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma) D_{\mu' m'}^{(l')*}(\alpha, \beta, \gamma) \sin \beta d\alpha d\beta d\gamma = \frac{1}{2l+1} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{\mu\mu'}, \quad (2.79)$$

para evaluar analíticamente la integral (2.72) y así obtener la TDCS como

$$\frac{d^3\sigma}{dE d\Omega_1 d\Omega_2} = N_e (2\pi)^4 \frac{k_1 k_2}{k_0} \sum_{l_i m_i} \sum_{\mu=-l_i}^{l_i} \frac{1}{2l_i+1} |S_{l_i m_i}^\mu|^2. \quad (2.80)$$

Resulta evidente que si el modelo elegido cumple con las dos condiciones antes mencionadas, el esfuerzo computacional para promediar la TDCS sobre los ángulos de Euler se reduce drásticamente. En el siguiente capítulo, cuando se analice la simple ionización de la molécula de H<sub>2</sub>O, se discutirá la ventaja de realizar el promedio de esta forma respecto del método numérico de Simpson compuesto.

### 2.3.2. Cálculo de la Amplitud de Transición

Con el fin de obtener la TDCS es común encontrarse con integrales multidimensionales, cuyo integrando resulta ser difícil de computar a la hora de calcular la amplitud de transición. Cabe recordar que la misma posee la forma

$$T_{fi} = \langle \chi_f^- | W_f | \Psi_i^+ - \psi_i \rangle + \langle \chi_f^- | V_i | \psi_i \rangle, \quad (2.81)$$

previamente presentada en (2.28). Reemplazando las funciones de onda (2.51), (2.64) y (2.67), y las perturbaciones (2.50) y (2.63), se obtiene una integral en seis dimensiones, tres del proyectil ( $\mathbf{r}_1$ ) y tres del electrón activo ( $\mathbf{r}_2$ ):

$$T_{fi} = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \chi_f^{-*} W_f (\Psi_i^+ - \psi_i) + \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \chi_f^{-*} V_i \psi_i, \quad (2.82)$$

donde el símbolo \* indica que la función  $\chi_f^-$  debe ser conjugada y el operador  $W_f$  debe actuar sobre esta función.

En la presente tesis, estas integrales 6D son resueltas a través de una integración numérica de forma directa en las seis coordenadas esféricas  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  utilizando el algoritmo adaptativo VEGAS Monte Carlo [81-83]. La motivación para la elección de dicho método es que no se necesita resolver ninguna integral de manera analítica.

Por otra parte, el algoritmo VEGAS posee una gran precisión cuando el integrando se concentra en una, o algunas regiones del espacio 6D. Esto se debe a que primero realiza varias iteraciones independientes, donde cada una evalúa al integrando sobre un número pequeño de puntos de muestreo, con el objetivo de definir y refinar una grilla para la próxima iteración. Una vez concluidas dichas iteraciones, se efectúa una única integración

utilizando un gran número de puntos de muestreo sobre la grilla optimizada, que será de enorme precisión.

Previo a realizar la integral para el cálculo de la amplitud de transición es necesario especificar los parámetros externos que debe introducir el usuario para el cálculo de la TDCS. Éstos consisten de tres condiciones cinemáticas: la energía de impacto  $E_0$ , la energía del electrón emitido  $E_2$  y el ángulo de dispersión del proyectil  $\theta_1$ . La energía de salida del proyectil  $E_1$  se determina a través de la conservación de la energía (2.69) y los ángulos  $\theta_2$  y  $\phi_2$  se eligen en función del plano de emisión que se quiera analizar.

La eficiencia del método numérico reside en el tiempo de cómputo que conlleve resolver las integrales 6D. Por lo tanto, es importante tener ciertas consideraciones antes de calcular la amplitud de transición. Éstas se detallan en el Apéndice B utilizando como ejemplo el proceso de ionización del átomo de hidrógeno por impacto de electrones a través del método CDW-EIS y a continuación se presentan las TDCSs obtenidas.

### Ionización del átomo de hidrógeno por impacto de electrones

El átomo de hidrógeno es el blanco más simple que se puede tener en un proceso de simple ionización, ya que la colisión cuenta con sólo tres cuerpos: proyectil, electrón ligado y núcleo. Es por esto que se ha utilizado como prototipo para validar el método elegido calculando TDCSs por impacto de electrones, con emisión en el plano de colisión, a través del modelo CDW-EIS. Se consideraron energías incidentes de 250 eV, 150 eV y 54.4 eV. Los resultados obtenidos fueron contrastados con datos experimentales de Ehrhardt, Röder y colaboradores [84, 85]. En la Figura 2.6 se presentan las TDCSs para una energía incidente de 250 eV.

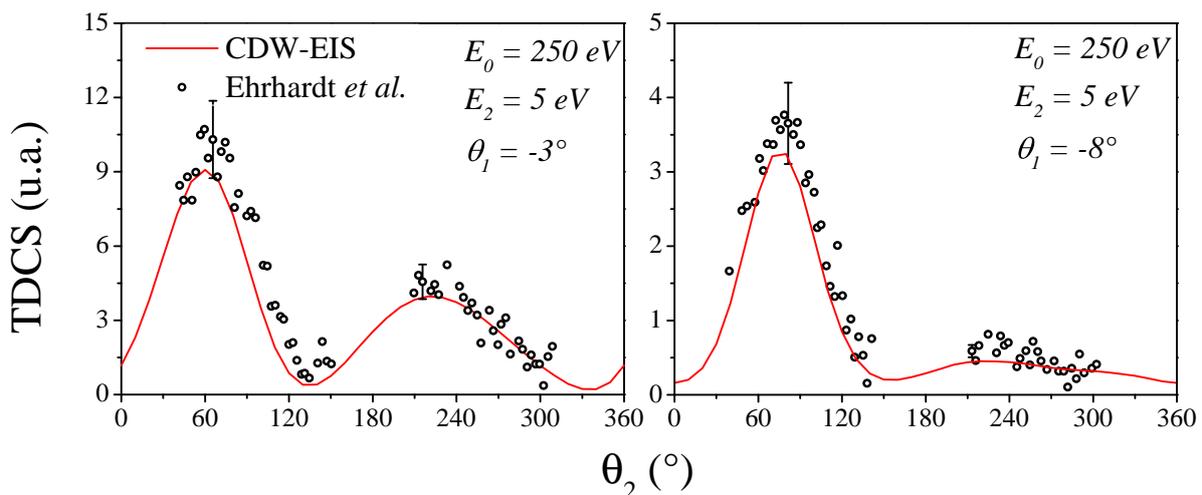


Figura 2.6: TDCS del proceso de ionización de H por impacto de electrones en el plano de colisión, con una energía incidente  $E_0 = 250$  eV en función del ángulo  $\theta_2$  del electrón emitido. Los círculos son datos experimentales obtenidos por Ehrhardt y colaboradores [84].

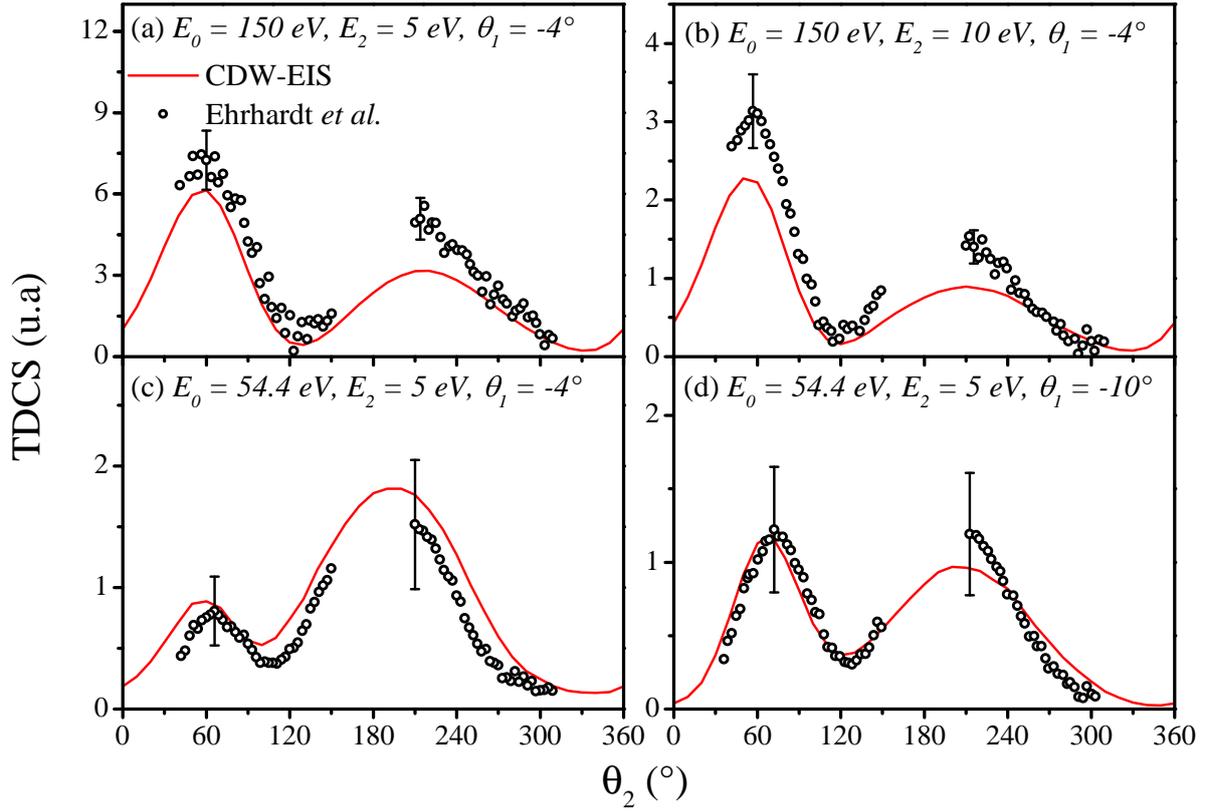


Figura 2.7: Ídem Figura 2.6 para energías de impacto de 150 eV (panel superior) y 54.4 eV (panel inferior). Los círculos son datos experimentales obtenidos por Ehrhardt y colaboradores [84, 85].

Las estructuras experimentales de la TDCS presentan dos máximos característicos. El primero, en la región de menor ángulo, se denomina pico binario, ya que se encuentra cerca de la dirección del momento transferido  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ , hacia donde un electrón sería emitido tras una única colisión con el proyectil. El segundo, para grandes ángulos, se ubica alrededor de la dirección opuesta al momento transferido. Es conocido como pico de retroceso o recoil ya que se puede interpretar como una colisión doble, donde el electrón ligado primero es dispersado por el proyectil y luego por el ion remanente. Como existe correlación entre el proyectil y el electrón emitido, los máximos presentan un corrimiento respecto de dichas direcciones. Se observa que la aproximación CDW-EIS reproduce en gran acuerdo dicha estructura de dos picos, así como la altura y posición de los mismos.

En la Figura 2.7 se muestran los resultados obtenidos para energías de impacto de 150 eV y 54.4 eV. En el primer caso, si bien la estructura es descrita satisfactoriamente por la teoría, la altura de los picos es subestimada. Para el segundo, los resultados describen de manera correcta los datos experimentales, tanto en la estructura como en la altura de los picos.

Por otra parte, cabe mencionar que los presentes resultados están en muy buen acuerdo con los obtenidos por Jones y Madison utilizando un método de integración distinto (cuadraturas Gaussianas) [76].

---

En definitiva, el método de integración 6D elegido, propuesto para el cálculo de la amplitud de transición, resulta fiable, dado que las estructuras de TDCS presentadas, correspondientes al proceso de ionización del átomo de hidrógeno por impacto de electrones y mediante el método CDW-EIS, son muy satisfactorias y están en concordancia con la bibliografía.



# Capítulo 3

## Descripción Monocéntrica de la Simple Ionización de H<sub>2</sub>O y C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O

La descripción de procesos de simple ionización por impacto de partículas livianas sobre moléculas representa un escenario desafiante en el campo de la física de colisiones, dado que éstos juegan un rol importante en contextos astrofísicos y biológicos. En particular, las moléculas de agua (H<sub>2</sub>O) y tetrahidrofurano (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O o THF) son consideradas como prototipos para modelar procesos de radiación sobre sistemas biológicos.

Los únicos trabajos experimentales, que reportaron estructuras de TDCSs de este tipo de procesos, son por impacto de electrones. Los mismos, llevan ya varias décadas publicados, siendo los primeros sobre blancos simples como H<sub>2</sub> [86, 87], N<sub>2</sub> [86, 88-90], CO [90], N<sub>2</sub>O [91] y O<sub>2</sub> [92]. Por otro lado, estudios sobre H<sub>2</sub>O o THF son mucho más recientes.

En primer lugar, para la molécula de H<sub>2</sub>O, las primeras TDCSs fueron reportadas hace dos décadas por Milne-Brownlie y colaboradores [19]. En dicho trabajo, la energía de impacto fue fijada a 250 eV y el análisis se restringió a condiciones asimétricas de salida en el plano de colisión. En estudios más recientes, condiciones simétricas de emisión en direcciones no coplanares y a energías de impacto bajas pudieron ser medidas por el grupo de Murray en Manchester [20, 21]. Por otra parte, un estudio cinemático completo de este proceso a una energía de impacto de 81 eV fue publicado por Ren y colaboradores en 2017 [28], en el cual se reportaron TDCSs internormalizadas en cinemáticas tridimensionales.

En segundo lugar, el blanco THF fue abordado experimentalmente por primera vez en este tipo de procesos por Colyer y colaboradores en 2010 [22], en geometrías coplanares y asimétricas a una energía de impacto de 250 eV. Otro estudio, en las mismas condiciones cinemáticas, fue publicado tres años más tarde por el mismo grupo [25]. En 2014, Ren y colaboradores [93] estudiaron la fragmentación de THF por impacto de electrones a una energía de 26 eV, observando que el ion C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sup>+</sup> sin disociar, surge únicamente de la ionización del HOMO. Años más tarde, reportaron TDCSs a 91 eV y 250 eV para la simple ionización de esta molécula [30, 31].

Por último, este mismo grupo, y a una energía de impacto de 65 eV logró medir TDCSs absolutas [29] para la simple ionización de H<sub>2</sub>O y THF por impacto de electrones, lo que representa una de las pruebas más rigurosas para los modelos teóricos, ya que no sólo permite contrastar las estructuras, sino también la magnitud de los mismos.

Desde un punto de vista teórico, los modelos más utilizados para analizar los procesos de simple ionización de moléculas complejas se basan en métodos perturbativos. Esto probablemente obedece a la inherente complejidad de estos blancos, los cuales dificultan la implementación de métodos numéricamente intensivos, de gran éxito en blancos más livianos. Principalmente, destacan métodos monocéntricos, tales como el Born-3C [44, 45] y la DWBA [42, 94, 95], mientras que la inclusión de la naturaleza multicéntrica, propia de un blanco molecular, se ha dado muy recientemente [96].

Los blancos moleculares, a diferencia de los atómicos, poseen una distribución espacial de varios centros de carga. En el caso del proceso de ionización de un átomo, el electrón activo puede interactuar con un único núcleo, además del proyectil. En cambio, para blancos moleculares, su emisión está sujeta a la interacción con más de un centro lo que implica posibles cambios en las estructuras de recoil de las TDCSs [97]. Por ello, puede resultar importante contar con una buena descripción de dicha distribución espacial. Sin embargo, en primer lugar, es adecuado extender los modelos de un único centro al caso molecular para conocer sus virtudes y fallas en este nuevo escenario. Así, es más sencillo identificar aquellas moléculas donde sea necesaria la introducción de su naturaleza multicéntrica a los modelos teóricos, así como también entender para qué energías de impacto y condiciones cinemáticas de salida se evidencian las limitaciones de los modelos monocéntricos.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para la TDCS en el proceso de simple ionización de H<sub>2</sub>O y THF por impacto de electrones a energías intermedias/bajas, utilizando dos aproximaciones monocéntricas en el canal final, las cuales serán descriptas a continuación. Además, se hará una breve introducción de cada blanco molecular, haciendo énfasis en el método utilizado para el cálculo del autoestado correspondiente. Luego, se analizarán los cambios en las estructuras de las TDCSs para distintas condiciones cinemáticas de salida en función de la aproximación utilizada para modelar el estado final del proceso de colisión. Además, en el caso de la molécula de H<sub>2</sub>O, se estudia la influencia del signo de la carga del proyectil, presentando resultados por impacto de positrones.

### **3.1. Aproximaciones monocéntricas al estado final**

El estado final de un proceso de simple ionización de blancos moleculares debe representar al proyectil y electrón emitido en el continuo del ion remanente. Esta descripción

se da a través de la función de onda distorsionada

$$\chi_f^- = \chi^-(\mathbf{k}_1, \mathbf{r}_1) \chi^-(\mathbf{k}_2, \mathbf{r}_2) N^-(\alpha_{12}) {}_1F_1 \left( i\alpha_{12}/\mu_{12}, 1, -i\mu_{12}k_{12}(r_{12} + \hat{\mathbf{k}}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}) \right), \quad (3.1)$$

donde se ha considerado que el blanco se encuentra aislado de sus alrededores. La función de onda hipergeométrica, solución del potencial Coulombiano, describe la interacción post-colisional (PCI por sus siglas en inglés) entre el par de partículas en el continuo.

Las ondas distorsionadas  $\chi^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i)$  tienen en cuenta la interacción del proyectil dispersado y el electrón emitido con el ion molecular a través del potencial

$$\begin{aligned} V_{ion}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) &= V^{e-N}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) + V^{e-e}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) \\ &= \overbrace{\sum_{j=1}^N \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}}} - \overbrace{\sum_{n=1}^{N_{MO}} Z_i N_e \int d^3 \mathbf{r}' \frac{|\varphi_n(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|}}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Aquí, la primera sumatoria  $V^{e-N}$  representa la interacción con los  $N$  núcleos de la molécula, siendo  $Z_j$  la carga correspondiente a cada núcleo  $j$  y  $R_{ij} = |\mathbf{R}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|$  la distancia entre la partícula  $i$  y dicho núcleo  $j$ . La segunda sumatoria  $V^{e-e}$  describe la interacción con los electrones ‘pasivos’ del ion remanente.  $N_{MO}$  es la cantidad de orbitales moleculares,  $|\varphi_n(\mathbf{r}')|^2$  es la densidad electrónica correspondiente a cada orbital  $n$  y  $N_e$  es el número de electrones que ocupan dicho orbital.

Es evidente que el potencial (3.2) es anisotrópico, y que la distribución espacial del blanco molecular se da a través de las posiciones de sus átomos  $\mathbf{R}_j$ . Esta anisotropía resulta difícil de tratar, en particular, para los métodos de onda distorsionada. En este sentido, la aproximación más simple es despreciar completamente la naturaleza multicéntrica del ion residual considerándolo como un único centro de carga  $Z_t = +1$ . En este caso las ondas distorsionadas son descritas por ondas Coulombianas, resultando

$$\chi_f^{-(3C)} = C^-(\mathbf{k}_1, \mathbf{r}_1) C^-(\mathbf{k}_2, \mathbf{r}_2) N^-(\alpha_{12}) {}_1F_1 \left( i\alpha_{12}/\mu_{12}, 1, -i\mu_{12}k_{12}(r_{12} + \hat{\mathbf{k}}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}) \right), \quad (3.3)$$

conocida como función de onda 3C o CDW, la cual fue derivada en el capítulo anterior, y que en conjunto con el estado inicial eikonal se conoce como aproximación CDW-EIS.

Una segunda aproximación monocéntrica consiste en promediar esféricamente el potencial anisotrópico para obtener

$$U(r_i) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega V_{ion}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j). \quad (3.4)$$

La ventaja de esta implementación isotrópica reside en el hecho de que las ondas distorsionadas  $\chi^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i)$  pueden ser separadas en partes radial y angular respecto a un único

centro,

$$\chi^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(2l+1)}{k_i r_i} i^l e^{-i\sigma_l} u_l(k_i, r_i) P_l(\hat{\mathbf{k}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_i), \quad (3.5)$$

donde  $\sigma_l = \sigma_l^{Coul} + \delta_l$ ,  $\sigma_l^{Coul} = \arg[\Gamma(l+1+i\alpha_i)]$ ,  $\delta_l$  es el corrimiento de fase no Coulombiano de las ondas radiales ( $\delta_l = 0$  para las ondas Coulombianas) y  $P_l(\hat{\mathbf{k}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_i)$  son los polinomios de Legendre. Las funciones de onda radiales  $u_l(k_i, r_i)$  satisfacen la ecuación

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr_i^2} + \frac{l(l+1)}{2r_i^2} + U(r_i) \right] u_l(k_i, r_i) = \frac{k_i^2}{2} u_l(k_i, r_i). \quad (3.6)$$

Esta aproximación fue utilizada en estudios de impacto por iones sobre moléculas de CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O obteniendo un buen acuerdo general con datos experimentales [98, 99]. En el caso de impacto por electrones, un procedimiento de promediado esférico similar fue aplicado sobre moléculas de NH<sub>3</sub> [100, 101], CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O [102] reproduciendo con éxito las estructuras binarias experimentales, pero obteniendo resultados no satisfactorios en las regiones de recoil.

En esta tesis, las ondas parciales  $u_l(k_i, r_i)$ , en conjunto con los corrimientos de fase no Coulombianos  $\delta_l$ , fueron obtenidos a través del código de Salvat [103], el cual permite resolver numéricamente la ecuación de Schrödinger radial. Resulta interesante destacar que los corrimientos de fase se vuelven despreciables a medida que  $l$  aumenta y, debido a que el límite asintótico del potencial  $U(r_i)$  corresponde al potencial Coulombiano de un centro de carga  $Z_t = +1$ , las funciones radiales  $u_l(k_i, r_i)$  convergen a las ondas parciales Coulombianas  $u_l^{Coul}(k_i, r_i)$ , soluciones de la ecuación diferencial (3.6) con potencial  $Z_i Z_t / r_i$ . Por lo tanto, las ondas distorsionadas  $\chi^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i)$  se pueden reescribir como

$$\chi^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i) = C^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i) + \sum_{l=0}^L \frac{(2l+1)}{k_i r_i} i^l P_l(\hat{\mathbf{k}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_i) \left( e^{-i\sigma_l} u_l(k_i, r_i) - e^{-i\sigma_l^{Coul}} u_l^{Coul}(k_i, r_i) \right). \quad (3.7)$$

De esta forma, se pueden considerar los infinitos términos de la sumatoria (3.5) corrigiendo las primeras ondas parciales de la función de onda Coulombiana asintótica  $C^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i)$ , para valores de  $l$  menores que un cierto  $L$ . Para ello, se hizo un análisis de convergencia eligiendo el valor de  $L$  a partir del cual  $\delta_l < 10^{-4}$ , el cual será discutido junto con la descripción de cada blanco. Esta estrategia reduce considerablemente el costo computacional en el cálculo de la TDCS.

Este modelo monocéntrico, en conjunto con el estado inicial eikonal, se denotará con las siglas SADW-EIS (Spherical Average Distorted Waves - Eikonal Initial State) y será utilizado en el presente capítulo para estudiar la simple ionización de H<sub>2</sub>O y THF, junto con la aproximación CDW-EIS.

## 3.2. Simple ionización de la molécula de H<sub>2</sub>O

En esta sección, se exhiben los resultados obtenidos para el blanco molecular H<sub>2</sub>O, calculados a través de los modelos monocéntricos presentados anteriormente. A modo de introducción, se describen sus orbitales moleculares para luego presentar las estructuras de las TDCSs. En primer lugar, y como punto de partida, se hace uso del método CDW-EIS para estudiar el proceso de simple ionización de los orbitales de valencia  $1b_1$  y  $3a_1$  por impacto de partículas livianas para diferentes condiciones cinemáticas y signo de carga del proyectil a una energía de impacto de 81 eV. En segundo lugar, se analizan estructuras de TDCSs por impacto de electrones a una energía de 65 eV, poniendo el foco en la comparación entre los modelos CDW-EIS y SADW-EIS. Los resultados teóricos son contrastados con datos experimentales que no resuelven la orientación molecular al instante de la colisión. Por lo tanto, se presenta además una breve discusión del procedimiento realizado para promediar las TDCSs sobre los ángulos de Euler.

### 3.2.1. Descripción del blanco molecular

La molécula de H<sub>2</sub>O cuenta con un átomo de oxígeno y dos de hidrógeno, que forman un ángulo de aproximadamente 105°. Cada átomo de hidrógeno aporta un electrón, mientras que el oxígeno aporta ocho, sumando un total de 10 electrones que constituyen 5 orbitales moleculares:  $1a_1$ ,  $2a_1$ ,  $1b_2$ ,  $3a_1$  y  $1b_1$ . Para su descripción, se hizo uso de los orbitales calculados por Moccia [104]. Los mismos se obtienen a través del método de campo auto-consistente (SCF por sus siglas en inglés), el cual consiste en evaluar las funciones de onda como determinantes de Slater individuales, expresando cada orbital como una combinación lineal de funciones centradas en un origen común. La parte angular se describe con armónicos esféricos y la parte radial con funciones de Slater. Éstas brindan como ventaja la optimización de exponentes orbitales. El método es particularmente adecuado para moléculas del tipo XH<sub>n</sub>, con el centro de expansión ubicado en el núcleo X, el cual posee el máximo valor de carga.

En este sentido, se elige el átomo de oxígeno como origen y la expresión general de cada orbital molecular  $i$  se puede expandir alrededor de éste a través de la sumatoria

$$\varphi_i(\mathbf{r}_2) = \sum_{j=1}^{N_i} a_{ij} R_{n_{ij}}^{\xi_{ij}}(r_2) H_{l_{ij}m_{ij}}(\hat{\mathbf{r}}_2), \quad (3.8)$$

donde  $R_{n_{ij}}^{\xi_{ij}}(r_2)$  son funciones del tipo Slater dadas por

$$R_{n_{ij}}^{\xi_{ij}}(r_2) = \sqrt{\frac{(2\xi_{ij})^{2n_{ij}+1}}{(2n_{ij})!}} r_2^{n_{ij}-1} e^{-\xi_{ij}r_2}, \quad (3.9)$$

Tabla 3.1: Coeficientes de la expansión de la función de onda para el orbital 1b<sub>1</sub> de H<sub>2</sub>O.

$l, m$	1,1			2,1		
$a, n, \xi$	0.72081	2	1.510	0.05473	3	1.600
	0.11532	2	2.440	0.00403	3	2.400
	0.24859	2	3.920			
		3,1			3,3	
	0.00935	4	1.950	-0.02691	4	1.950

y  $H_{l_{ij}m_{ij}}(\hat{\mathbf{r}}_2)$  son los armónicos esféricos reales, que se pueden definir a partir de los armónicos esféricos complejos  $Y_{l_{ij}}^{m_{ij}}(\hat{\mathbf{r}}_2)$  como

$$H_{l_{ij}m_{ij}}(\hat{\mathbf{r}}_2) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{l_{ij}}^{m_{ij}}(\hat{\mathbf{r}}_2) + (-1)^{m_{ij}} Y_{l_{ij}}^{-m_{ij}}(\hat{\mathbf{r}}_2)] & \text{si } m_{ij} > 0, \\ Y_{l_{ij}}^0(\hat{\mathbf{r}}_2) & \text{si } m_{ij} = 0, \\ \frac{1}{i\sqrt{2}} [Y_{l_{ij}}^{m_{ij}}(\hat{\mathbf{r}}_2) - (-1)^{m_{ij}} Y_{l_{ij}}^{-m_{ij}}(\hat{\mathbf{r}}_2)] & \text{si } m_{ij} < 0. \end{cases} \quad (3.10)$$

Los autovalores de energía calculados por Moccia correspondientes a los orbitales 3a<sub>1</sub> y 1b<sub>1</sub> son -15.13 eV y -13.48 eV, respectivamente. A su vez, los coeficientes ( $l, m$ ) que identifican a los armónicos esféricos y los parámetros ( $a, n, \xi$ ) para las expansiones radiales se muestran en las Tablas 3.1 y 3.2. La distancia internuclear obtenida por Moccia es de  $R_{OH} = 1.8140 \text{ u.a.}$ .

Tabla 3.2: Coeficientes de la expansión de la función de onda para el orbital 3a<sub>1</sub> de H<sub>2</sub>O.

$l, m$	0,0			2,0		
$a, n, \xi$	-0.00848	1	12.600	0.05935	3	1.600
	0.08241	1	7.450	0.00396	3	2.400
	-0.30752	2	2.200		2,2	
	-0.04132	2	3.240	-0.09293	3	1.600
	0.14954	2	1.280	0.01706	3	2.400
		1,0			3,0	
	0.79979	2	1.510	-0.01929	4	1.950
	0.00483	2	2.440		3,2	
	0.24413	2	3.920	-0.06593	4	1.950

Las densidades electrónicas de dichos orbitales de valencia se presentan en la Figura 3.1. Las mismas fueron calculadas tomando el cuadrado del módulo de la Ecuación (3.8). Éstas presentan dos lóbulos bien definidos, que son característicos de los orbitales tipo  $p$ . Además, cambian de signo al ser reflejadas, por el plano de la molécula en el caso del orbital 1b<sub>1</sub>, y por un plano perpendicular en el caso del 3a<sub>1</sub>.

Una vez obtenidas las funciones de onda correspondientes a cada orbital molecular es posible calcular el potencial (3.2) y promediarlo esféricamente para obtener  $U(r_i)$ . La interacción de un electrón emitido del orbital 1b<sub>1</sub> con el ion residual a través de

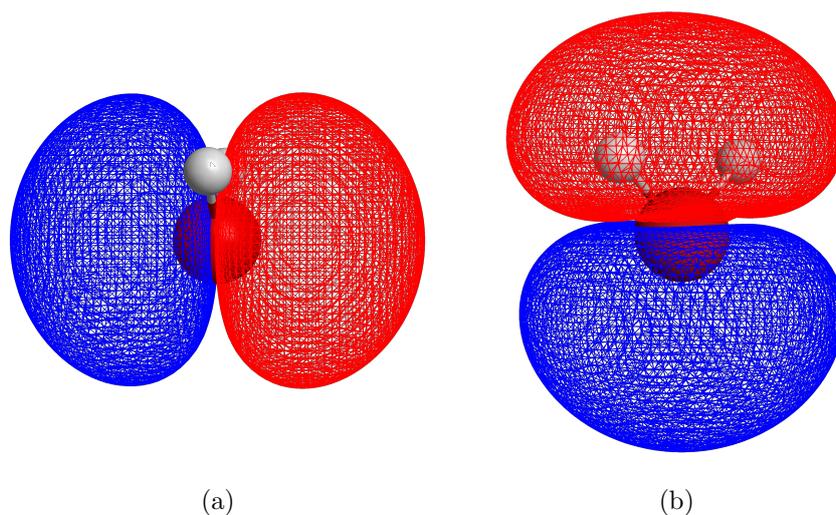


Figura 3.1: Densidades electrónicas de los orbitales moleculares (a)  $1b_1$  y (b)  $3a_1$  de la molécula de  $H_2O$ .

este potencial, se muestra en la Figura 3.2. Allí, se observa cómo la aproximación  $U(r_i)$  incluye mucha más información del blanco que considerar un único centro de carga  $Z_t = 1$ . Cerca del origen, el electrón siente una carga neta igual a 8, es decir, el número atómico correspondiente al oxígeno. Para distancias más grandes, esta carga tiende suavemente a la carga asintótica del ion  $Z_t = 1$ , pasando por un mínimo local, cuya posición corresponde a la distancia internuclear  $R_{OH} = 1.8140 \text{ u.a.}$ . Por lo tanto, la interacción con los átomos de hidrógeno, luego de promediar esféricamente, no es despreciable.

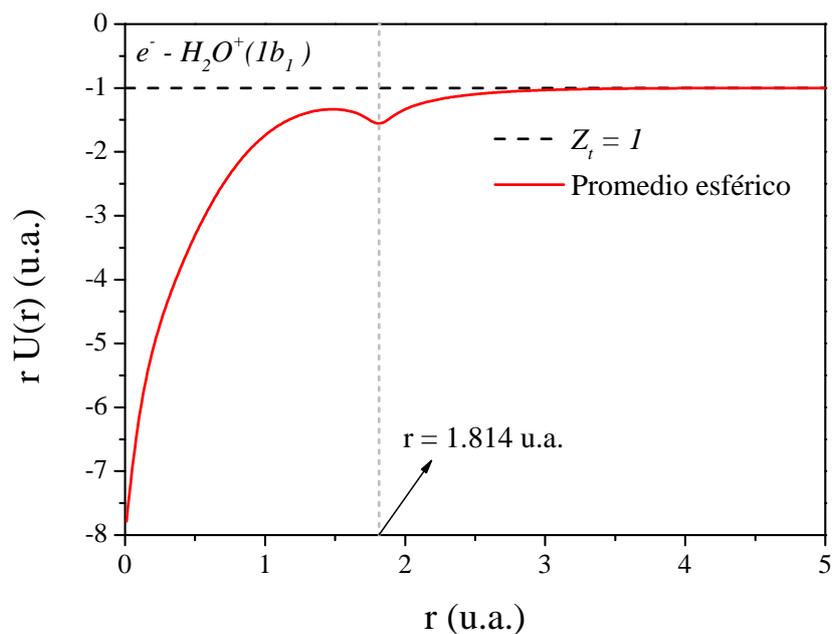


Figura 3.2: Aproximaciones al potencial del ion residual  $H_2O^+$  para un electrón emitido del orbital  $1b_1$ .

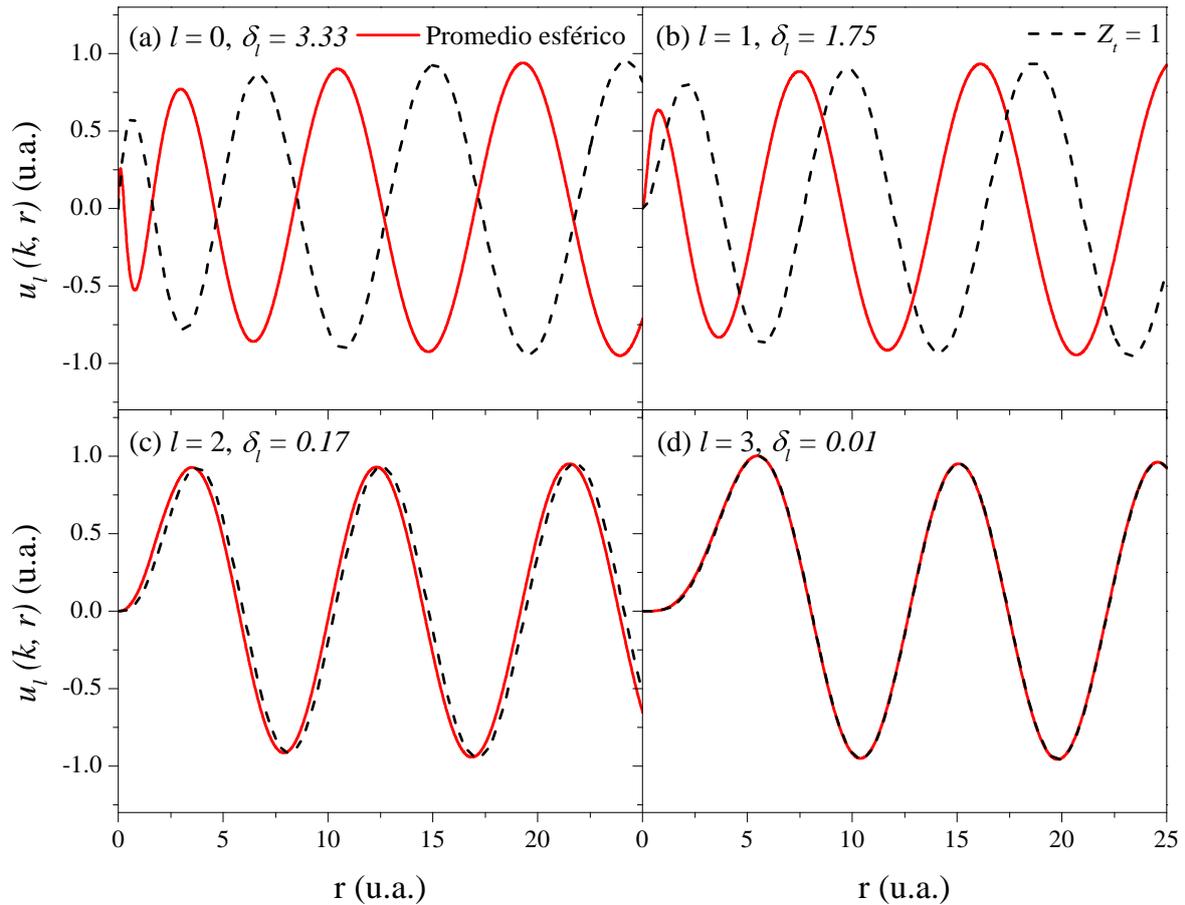


Figura 3.3: Ondas parciales, soluciones del potencial con carga  $Z_t = 1$  (línea punteada) y promediado esféricamente (línea sólida) para un electrón emitido del orbital  $1b_1$  en el continuo del ion  $\text{H}_2\text{O}^+$ , con una energía de  $5 \text{ eV}$ .

Este potencial isotrópico permite, entonces, calcular las ondas parciales  $u_l(k_i, r_i)$  y compararlas con las soluciones del potencial de Coulomb con carga  $Z_t = 1$  para identificar a partir de qué valor de  $l$  se vuelven indistinguibles. Como la cantidad de ondas parciales necesarias para corregir la función de onda Coulombiana asintótica depende de la energía que tenga la partícula en el continuo, es necesario realizar este mismo procedimiento para las distintas condiciones cinemáticas del proceso de simple ionización que se analizan en este capítulo. A modo de ejemplo, se muestra este análisis de convergencia en la Figura 3.3, considerando un electrón emitido del orbital  $1b_1$  a  $5 \text{ eV}$ . Allí, se observa cómo las primeras dos ondas parciales ( $l = 0$  y  $l = 1$ ) difieren considerablemente del caso  $Z_t = 1$  y que para  $l = 3$  ya no se observan diferencias para un electrón con esta energía.

En resumen, si bien el potencial promediado esféricamente luce muy distinto a pequeñas distancias respecto del caso  $Z_t = 1$ , esta aproximación para la interacción entre un electrón en el continuo y el ion remanente modifica sólo las primeras ondas parciales de la función de onda de la partícula. Esto puede atribuirse a la barrera centrífuga impuesta por el segundo término de la Ecuación (3.6) a medida que crece  $l$ . Uno de los objetivos

será ver cómo se traslada esta información a la estructura de la TDCS y si una descripción más representativa de dicha interacción mejora el acuerdo con el experimento.

### 3.2.2. Promedio sobre las orientaciones moleculares

Como fue enunciado anteriormente, si se desea contrastar los modelos teóricos con estructuras experimentales que no resuelven la orientación molecular, se debe promediar la TDCS sobre los ángulos de Euler  $(\alpha, \beta, \gamma)$  a través de la integral (2.72). Como los métodos elegidos para estudiar la simple ionización del blanco molecular H<sub>2</sub>O se basan en modelos monocéntricos y la función de onda (3.8) está escrita respecto de un único centro (el átomo de oxígeno), la integral se puede resolver de manera analítica siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.3.1 y calculando la doble sumatoria

$$\frac{d^3\sigma}{dEd\Omega_1d\Omega_2} = N_e (2\pi)^4 \frac{k_1 k_2}{k_0} \sum_{l_i m_i} \sum_{\mu=-l_i}^{l_i} \frac{1}{2l_i + 1} |S_{l_i m_i}^\mu|^2. \quad (3.11)$$

De esta ecuación se desprende que se necesitan  $2l_i + 1$  términos por cada par  $(l_i, m_i)$ . A partir de las Tablas 3.1 y 3.2 se puede inferir que el promedio de la TDCS requiere del cálculo de 22 amplitudes  $S_{l_i m_i}^\mu$  para el orbital  $1b_1$  y 28 para el  $3a_1$ . En contraste, si se sigue el procedimiento numérico a través del método de Simpson compuesto, se necesitan pasos de integración de  $\Delta\alpha = 45^\circ$ ,  $\Delta\beta = 30^\circ$  y  $\Delta\gamma = 45^\circ$  para que dicho promedio sea lo suficientemente preciso, como puede observarse en la Figura 3.4.

Estos pasos de integración implican la necesidad de calcular 320 amplitudes  $T_{fi}$  para cada orbital, es decir, 10 veces más que para el procedimiento analítico. Es evidente, entonces, que contrastar los modelos teóricos, por más que sean monocéntricos, con datos experimentales que no resuelven la orientación molecular se vuelve computacionalmente mucho más demandante si los orbitales moleculares del blanco involucrado no pueden ser expandidos alrededor de un único centro. Por este motivo, los blancos del tipo XH<sub>n</sub> y, en particular la molécula de H<sub>2</sub>O, suelen ser utilizados como una primera prueba para los modelos teóricos en la transición desde el estudio de blancos atómicos hacia la descripción de blancos moleculares complejos.

### 3.2.3. TDCS a una energía de impacto de 81 eV

Con todos los ingredientes necesarios ya descritos, es momento de presentar los resultados obtenidos en el proceso de simple ionización de la molécula de H<sub>2</sub>O. En esta primera parte, se utilizará el método CDW-EIS para analizar TDCSs a una energía de impacto de 81 eV, la cual se encuentra cerca del máximo de la sección eficaz de ionización total de H<sub>2</sub>O [105-107]. Se comenzará estudiando el caso de impacto por electrones, considerando emisión electrónica en tres planos distintos: el plano de colisión  $xz$ , el plano

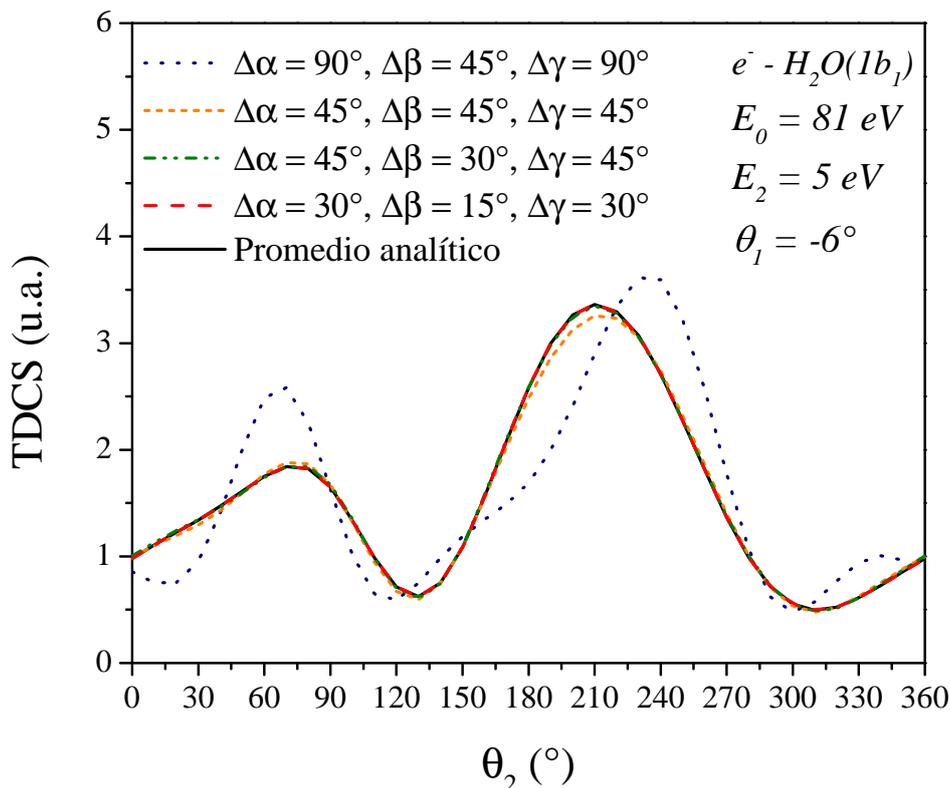


Figura 3.4: Estudio de la convergencia del método de Simpson compuesto para el cálculo del promedio de la TDCS sobre los ángulos de Euler de la simple ionización del orbital  $1b_1$  de la molécula de  $H_2O$  por impacto de electrones.

semiperpendicular  $yz$  y el plano perpendicular  $xy$ , fijando la dirección del haz incidente en el eje  $z$ . Las condiciones cinemáticas finales analizadas son  $E_2 = 5 eV$  y  $10 eV$  para la energía del electrón emitido y  $\theta_1 = -6^\circ$  y  $-10^\circ$  para el ángulo de scattering del proyectil. Estos resultados son contrastados con datos experimentales reportados por Ren y colaboradores [28] y con otros modelos teóricos, como la DWBA [28] y el método MCTDW (“Multicenter Three Distorted Wave”) [96].

Los datos experimentales representan la suma de las TDCSs para la ionización de los orbitales  $1b_1$  y  $3a_1$  y fueron colectados simultáneamente en una gran parte del ángulo sólido  $4\pi$ , mediante el uso de un microscopio de reacción. Para comprender mejor el contraste con los métodos teóricos en los tres planos de emisión, en la Figura 3.5 se presentan los resultados experimentales obtenidos por Ren y colaboradores [28] para un ángulo de scattering de  $-10^\circ$  y una energía de emisión del electrón activo de  $10 eV$  en un gráfico polar tridimensional. Allí, la TDCS para una dirección de emisión se representa como la distancia desde el origen hasta el punto de la superficie siguiendo dicha dirección. Para realizar una comparación cuantitativa con los resultados teóricos, se hacen cortes de esta estructura experimental tridimensional en los tres planos de emisión, representados en la Figura 3.5 por los rectángulos sólido (plano coplanar  $xz$ ), punteado (plano semiperpendicular  $yz$ ), y discontinuo (plano perpendicular  $xy$ ). Como estos datos son relativos, un

factor común fue utilizado para normalizar el experimento y las curvas teóricas a nuestros resultados.

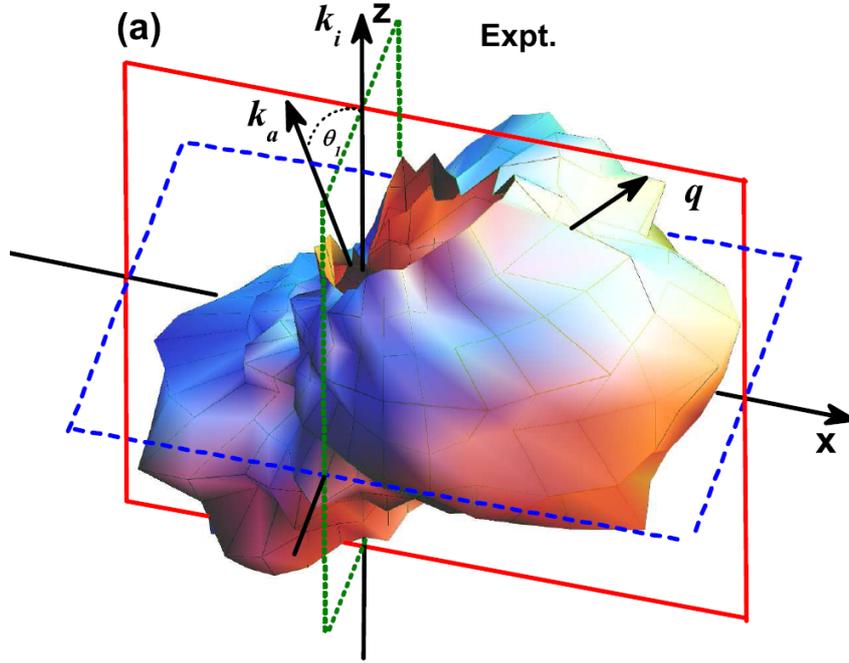


Figura 3.5: Representación polar de la TDCS experimental para la simple ionización de la molécula de  $H_2O$  por impacto de electrones obtenida por Ren y colaboradores [28]. El ángulo de scattering del proyectil es  $-10^\circ$  y la energía del electrón emitido es  $10 \text{ eV}$ .

En primer lugar, en la Figura 3.6, se presentan las TDCSs calculadas utilizando el modelo CDW-EIS para el caso de un electrón emitido en el plano de colisión  $xz$  (Fig. 2.4a). Allí, se puede observar que, al igual que en el caso del blanco atómico hidrógeno, los datos experimentales exhiben dos máximos característicos: el pico binario y el pico de recoil. Se evidencia que para todas las geometrías analizadas el modelo monocéntrico CDW-EIS brinda una correcta descripción de los datos experimentales, prediciendo dicha estructura de dos picos.

En comparación con los otros métodos teóricos, se observa cómo el modelo CDW-EIS está en mejor acuerdo con los datos experimentales que la DWBA y que se encuentra en un nivel similar de predicción, respecto del MCTDW. En particular, en la región binaria, la DWBA calculada por el grupo del Prof. Madison predice una estructura de dos picos para todas las condiciones cinemáticas analizadas, cuando no se observa en el experimento. En contraste, el método multicéntrico MCTDW y el modelo CDW-EIS predicen una estructura binaria simple, salvo para  $E_2 = 5 \text{ eV}$  y  $\theta_1 = -10^\circ$ , en la Figura 3.6(b), donde este último pareciera sugerir un doble pico binario con el mínimo ubicado en la dirección del momento transferido. Por otra parte, la amplitud del pico de recoil es sobreestimada por la DWBA y el método MCTDW para  $E_2 = 5 \text{ eV}$  y  $\theta_1 = -6^\circ$ , en la Figura 3.6(a), la cual es correctamente predicha por el modelo CDW-EIS. En el resto de condiciones cinemáticas analizadas, la descripción del pico de recoil es similarmente

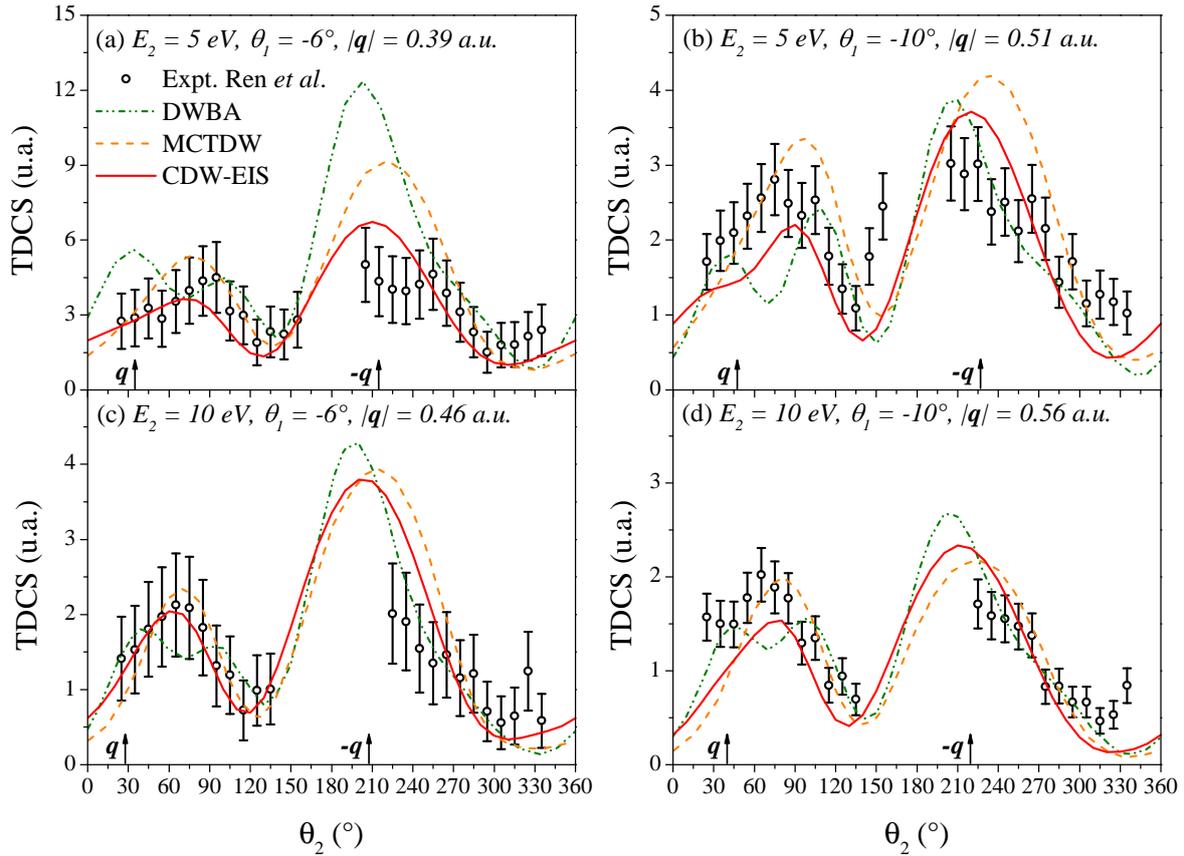


Figura 3.6: Secciones eficaces triplemente diferenciales del proceso de ionización de la molécula de H<sub>2</sub>O por impacto de electrones con una energía incidente de 81 eV en función del ángulo  $\theta_2$  del electrón emitido en el plano de colisión  $xz$ , para distintas condiciones cinemáticas de salida. Los datos experimentales [28] y teóricos [28, 96] fueron escaleados a nuestros resultados.

descripta por los tres modelos.

En segundo lugar, en la Figura 3.7, se presentan las TDCSs para el caso de un electrón emitido en el plano semiperpendicular  $yz$  (Figura 2.4b). Allí, se puede observar que tanto el experimento como las teorías son simétricos respecto de la dirección  $\theta_2 = 180^\circ$ . Esta simetría es exigida por la sección eficaz, ya que la probabilidad de que un electrón sea emitido con un ángulo  $\theta_2$  en el semiplano  $(+y)z$ , es la misma a que sea emitido con un ángulo  $-\theta_2$  en el semiplano  $(-y)z$ . Además, para todas las condiciones cinemáticas analizadas se observa en la Figura 3.7 que el experimento exhibe una estructura de tres picos, donde los dos máximos simétricos en  $\theta_2 \simeq 45^\circ$  y  $\theta_2 \simeq 315^\circ$  representan una colisión binaria con el proyectil, mientras que el máximo de  $\theta_2 = 180^\circ$  se puede interpretar como una doble dispersión del electrón emitido, primero con el proyectil y luego con el ion molecular. Esto se debe a que este plano intersecta al plano de colisión  $xz$  en  $\theta_2 = 0^\circ$  ( $\theta_2 = 180^\circ$ ), que corresponde al mismo valor de  $\theta_2$  en el plano de colisión, como puede observarse en la Figura 3.5. En este sentido, la estructura de la TDCS en  $\theta_2 = 0^\circ$  y  $\theta_2 = 180^\circ$  en el plano semiperpendicular puede relacionarse con la caída de los picos

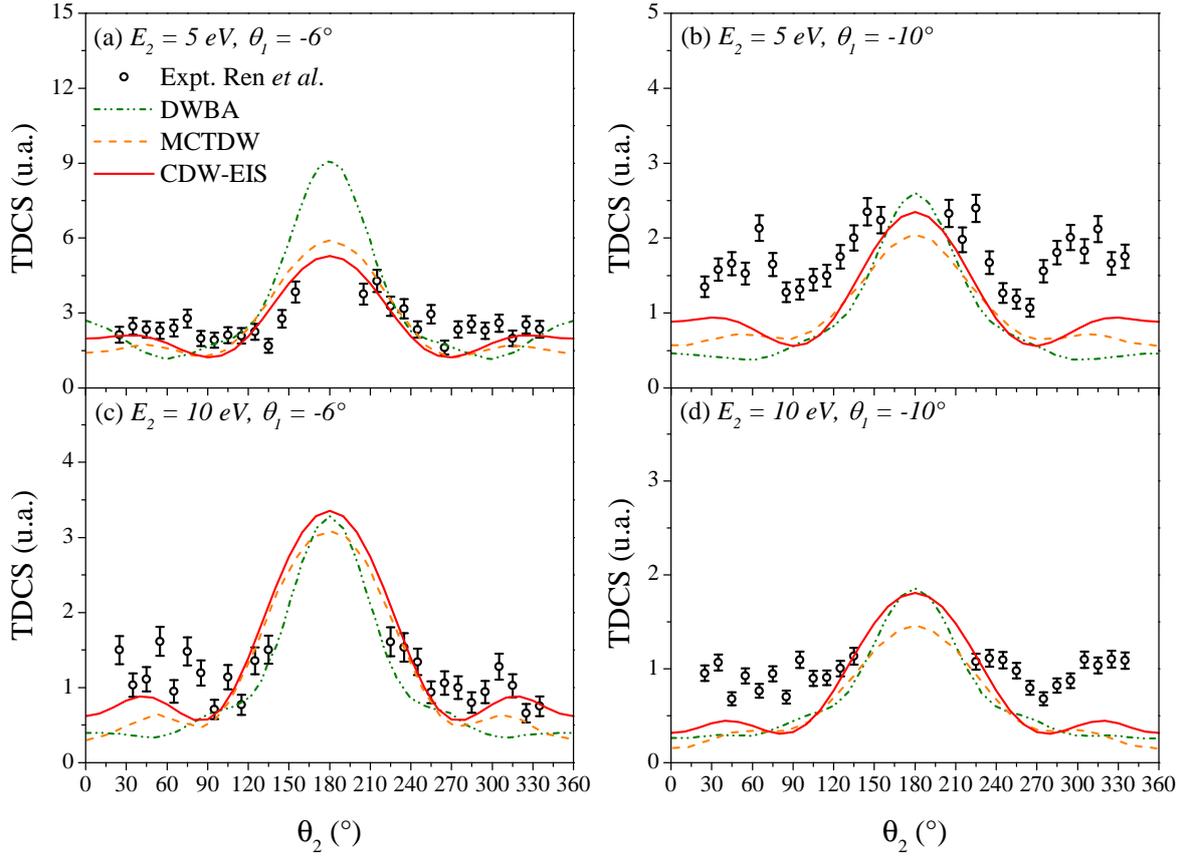


Figura 3.7: Ídem Figura 3.6, pero en el plano semiperpendicular  $yz$ .

binario y de recoil hacia pequeños ángulos en el plano de colisión, respectivamente.

En cuanto a la descripción de estas estructuras experimentales por parte del modelo CDW-EIS se puede observar que para pequeños ángulos de scattering del proyectil, en particular para  $\theta_1 = -6^\circ$  en las Figuras 3.7(a) y 3.7(c), éstas son bien reproducidas por la teoría. Un análisis cuantitativo más exhaustivo del comportamiento de la TDCS en el pico central de  $\theta_2 = 180^\circ$  no es posible debido a la incapacidad del experimento de coleccionar eventos en la dirección del haz incidente. Aumentando el ángulo de scattering del proyectil a  $\theta_1 = -10^\circ$  en las Figuras 3.7(b) y 3.7(d), el modelo subestima el experimento pero brinda una correcta descripción de la estructura, en particular de las posiciones de los máximos y mínimos. En comparación con la DWBA se observa que para este plano de emisión el modelo CDW-EIS también está en mejor acuerdo con los datos experimentales. Principalmente, esto se evidencia por la aparente sobreestimación de la DWBA al experimento en el pico de recoil en la Figura 3.7(a), y por su incorrecta predicción de un mínimo en la región binaria. En contraste con el método MCTDW se obtiene un leve mejor acuerdo con el experimento, principalmente en la altura de los picos binarios.

Finalmente, en la Figura 3.8, se exhiben las TDCSs para el caso de un electrón emitido en el plano perpendicular  $xy$  (Figura 2.4c). Allí, se puede observar que, al igual que para el plano semiperpendicular  $yz$ , la estructura de la TDCS es simétrica respecto de la dirección

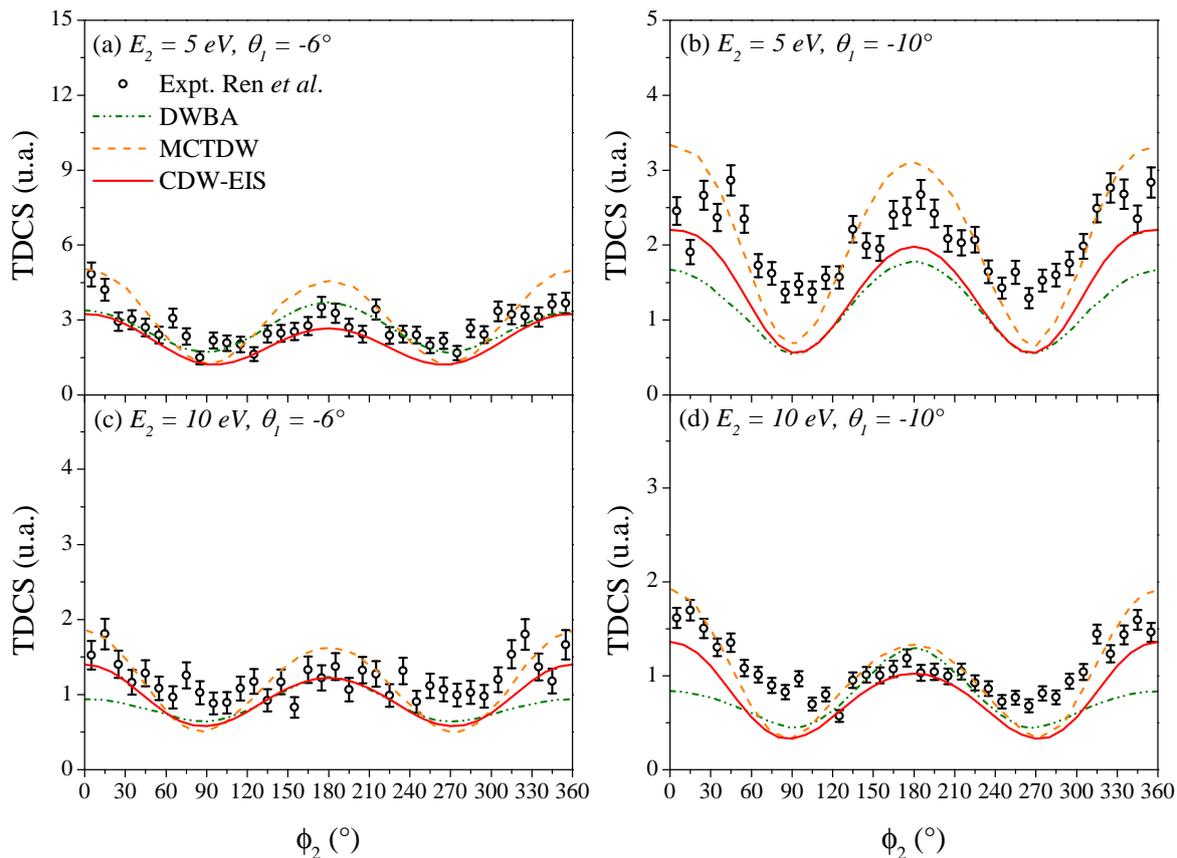


Figura 3.8: Ídem Figura 3.6, pero en el plano perpendicular  $xy$ .

$\phi_2 = 180^\circ$ , siendo esto también un requerimiento de la sección eficaz. Además, para todas las condiciones cinemáticas analizadas se observa en la Figura 3.8 que el experimento exhibe una estructura de dos picos, donde los máximos en  $\phi_2 = 0^\circ$  y  $\phi_2 = 180^\circ$  pueden relacionarse con los picos binario y de recoil en el plano de colisión, ya que estas direcciones coinciden con valores de  $\theta_2 = 90^\circ$  y  $\theta_2 = 270^\circ$  en el plano  $xz$ , respectivamente, como puede observarse en la Figura 3.5.

Nuevamente, se observa un muy buen acuerdo entre el modelo CDW-EIS y los datos experimentales en la Figura 3.8. En las Figuras 3.8(b) y 3.8(d), los datos experimentales son subestimados en los mínimos de la TDCS, sugiriendo que la exploración de geometrías de colisión que involucren transferencias de momento mayores  $\theta_1$  pueden proveer una ruta hacia una prueba más exhaustiva de los modelos teóricos.

Del análisis del proceso de simple ionización de la molécula de  $H_2O$  por impacto de electrones a  $81 \text{ eV}$ , se observa que el modelo CDW-EIS se encuentra en un buen acuerdo general con los datos experimentales. Esto sugiere que la incorporación de los efectos Coulombianos a largo alcance mediante fases eikoniales en el estado inicial resulta más representativa del proceso de colisión en estudio, en comparación con otras teorías que consideran la interacción proyectil-blanco a primer orden como la DWBA [28]. Además, es importante recordar que este modelo considera un único centro de carga  $Z_t = 1$  en

el estado final, a diferencia del método MCTDW cuyo estado final involucra funciones anisotrópicas [96], lo que pareciera indicar que los efectos multicéntricos propios de un blanco molecular no son tan determinantes para el caso de  $H_2O$ , en las condiciones cinemáticas analizadas. Esto puede atribuirse a la naturaleza aproximadamente esférica de sus orbitales de valencia y a la poca distribución espacial de sus átomos. Por otra parte, cabe destacar que el modelo MCTDW incluye la interacción post-colisional (PCI) entre las partículas en el continuo a través de un factor externo, mediante el método de Ward-Macek [108], a diferencia del CDW-EIS, el cual la incluye explícitamente en la función de onda 3C. El mismo, conocido como factor de Gamow, se define como

$$N_{ee} = \left| e^{-\frac{\pi\alpha_{12}}{2}} \Gamma(1 - i\alpha_{12}) \right|^2, \quad (3.12)$$

siendo  $\alpha_{12}$  el parámetro de Sommerfeld del subsistema proyectil-electrón activo.

### Influencia del signo de carga del proyectil

A continuación, se investigará la influencia del signo de carga del proyectil en la simple ionización de la molécula de  $H_2O$  por impacto de partículas livianas. Para ello, se calcularon secciones eficaces triplemente diferenciales por impacto de positrón a través del modelo CDW-EIS y para las mismas condiciones cinemáticas analizadas de la sección anterior. Desafortunadamente, hasta la fecha no se han reportado datos experimentales de dicho proceso de colisión, por lo que se procederá a contrastarlos con los resultados de impacto de electrón presentados en las Figuras 3.6, 3.7 y 3.8.

En primer lugar, en la Figura 3.9, considerando el plano de emisión coplanar  $xz$ , se presentan las TDCS por impacto de positrón y electrón en representación polar, donde la diferencia en las estructuras binarias y de recoil se hace más visible. Allí, se observa que la TDCS por impacto de positrón posee una estructura binaria de dos picos. Uno de ellos se ubica cerca del lóbulo binario correspondiente a la TDCS por impacto de electrón, exhibiendo un aumento de magnitud y un corrimiento hacia pequeños ángulos de emisión. El segundo, se ubica cerca de la dirección en la que sale dispersado el proyectil con momento  $\mathbf{k}_1$ , indicando una fuerte interacción post-colisional (PCI). Curiosamente, entre ellos se forma un mínimo cerca de la dirección del momento transferido  $\mathbf{q}$ . Por otra parte, el lóbulo de recoil se ve disminuido, respecto del caso de impacto de electrones. El aumento de magnitud de la estructura binaria, acompañado de la disminución de la estructura de recoil, son esperados dado que la PCI es considerada explícitamente en el modelo CDW-EIS, y ahora el electrón emitido es atraído por el proyectil, favoreciendo la emisión en la región binaria, o de pequeños ángulos. Globalmente, los procesos físicos involucrados llevan a una decreciente interacción entre el electrón emitido y el ión remanente en el caso de impacto por positrón, que se evidencia en las intensidades de los lóbulos de recoil.

La diferencia principal al invertir el signo de carga del proyectil en la TDCS cuando

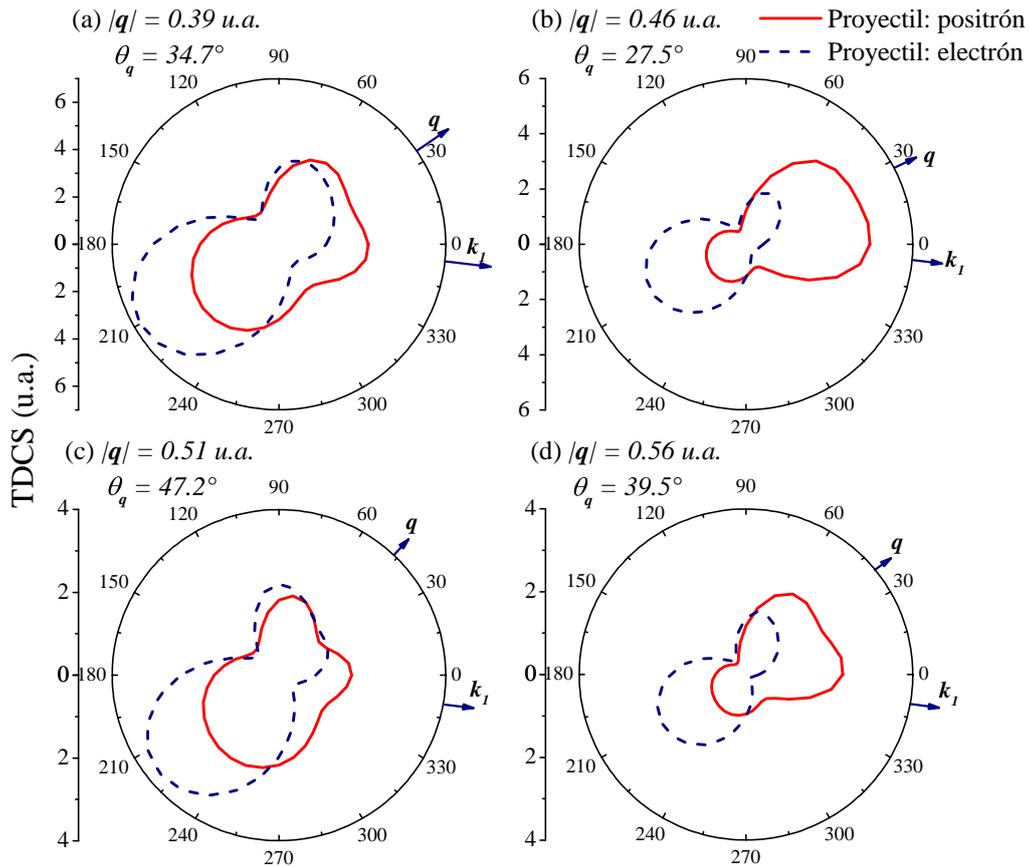


Figura 3.9: Secciones eficaces triplemente diferenciales del proceso de ionización de la molécula de  $H_2O$  por impacto de positrones (línea sólida) y electrones (línea punteada) con una energía incidente de  $81 \text{ eV}$  en función del ángulo  $\theta_2$  del electrón emitido en el plano de colisión  $xz$ . Las energías de emisión electrónica son  $5 \text{ eV}$  (columna izquierda) y  $10 \text{ eV}$  (columna derecha). Los ángulos de dispersión son  $-6^\circ$  (panel superior) y  $-10^\circ$  (panel inferior).

el electrón es emitido en el plano coplanar  $xz$  es la anteriormente mencionada estructura binaria de dos picos que exhibe el caso de positrón en la Figura 3.9. Si se observa minuciosamente la curva de impacto por electrón, también se sugiere un pequeño lóbulo en la dirección de  $\mathbf{k}_1$ , aunque no se manifiesta por completo producto de la repulsión Coulombiana entre el electrón emitido y el electrón proyectil. Por otro lado, en el caso de impacto por positrón, este lóbulo es estimulado por la atracción electrón-proyectil. Esto es evidencia de la fuerte PCI, tenida en cuenta en el modelo CDW-EIS. En trabajos anteriores que involucran blancos moleculares de  $H_2O$ , esto no fue observado [94, 95], aunque las condiciones cinemáticas analizadas y los modelos teóricos utilizados fueron diferentes. Sin embargo, en estudios sobre blancos de  $Ar(3p)$ , y bajo el marco del modelo CDW-EIS, se observaron estructuras binarias de dos picos, acompañadas de un mínimo en la dirección del momento transferido, tanto para impacto por positrón como por electrón [78]. Adicionalmente, se observó que estas estructuras se hacían más evidentes a medida que se aumentaba el módulo del momento transferido  $|\mathbf{q}|$ . Aquí, se observa que la estructura

binaria doble comienza a hacerse visible para el caso de impacto por electrón para un ángulo  $\theta_q = 47.2^\circ$ , en la Figura 3.9(c). Un estudio en esta dirección, para ángulos  $\theta_q$  mayores, es necesario para confirmar estas apreciaciones y buscar una posible transición de estructura binaria simple a doble en la TDCS por impacto de electrones también.

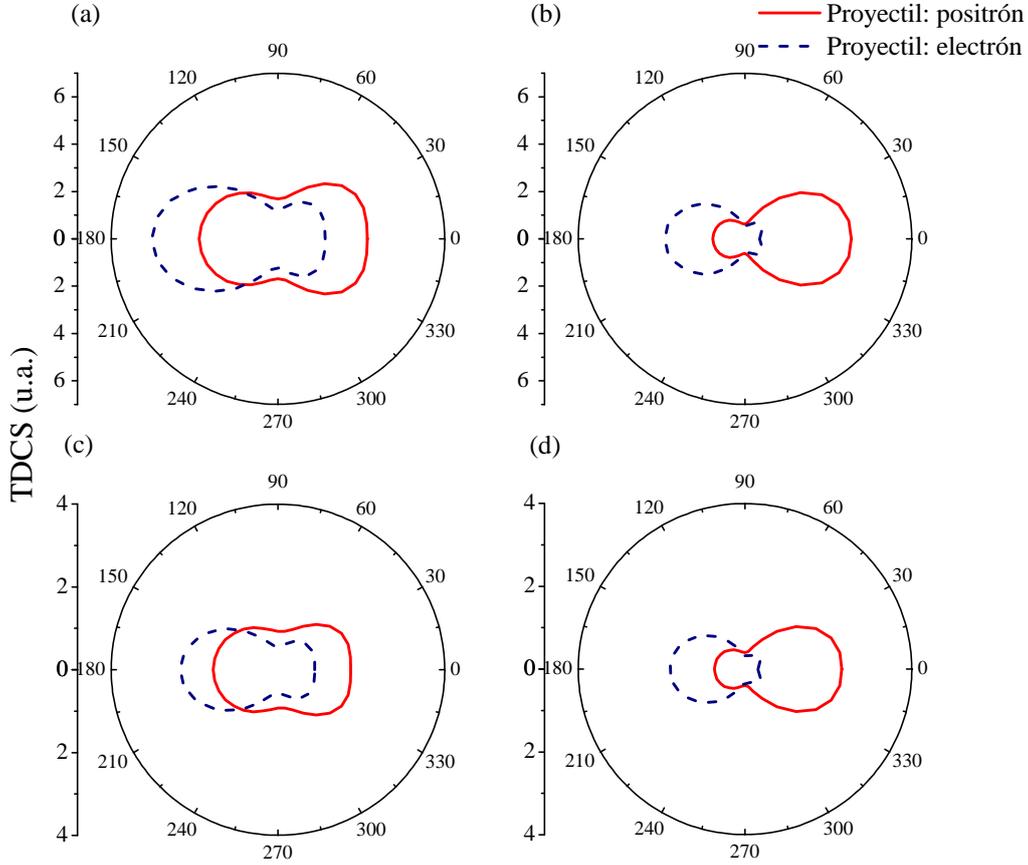


Figura 3.10: Ídem Figura 3.9, pero en el plano semiperpendicular  $yz$ .

Además, se consideró emisión electrónica en el plano semiperpendicular  $yz$  en la Figura 3.10. Allí, se observa que la TDCS por impacto de positrón también cumple con la simetría alrededor del eje  $z$  ( $\theta_2 = 180^\circ$ ). A su vez, la emisión en la región binaria se ve favorecida y el lóbulo de recoil es menor que para el caso de impacto por electrón, tal como se observó en el plano coplanar en la Figura 3.9. Por otra parte, se observa una transición de una estructura binaria bastante ancha a un lóbulo simple enfocado hacia  $\phi_2 = 0^\circ$  cuando la energía del electrón emitido aumenta de 5 eV (Figs. 3.10(a) y 3.10(c)) a 10 eV (Figs. 3.10(b) y 3.10(d)), es decir, a medida que el momento transferido aumenta para un mismo ángulo de scattering. Cabe recordar que este plano intersecta al plano de colisión en  $\theta_2 = 0^\circ$  ( $\theta_2 = 180^\circ$ ), que corresponde a los mismos valores de  $\theta_2$  en el plano coplanar. En este sentido, la estructura binaria en el plano semiperpendicular puede relacionarse con la parte izquierda del tercer lóbulo, orientado en la dirección de  $\mathbf{k}_1$ , de la TDCS por impacto de positrón de la Figura 3.9.

Para completar la comparación con los resultados de impacto por electrón, se consi-

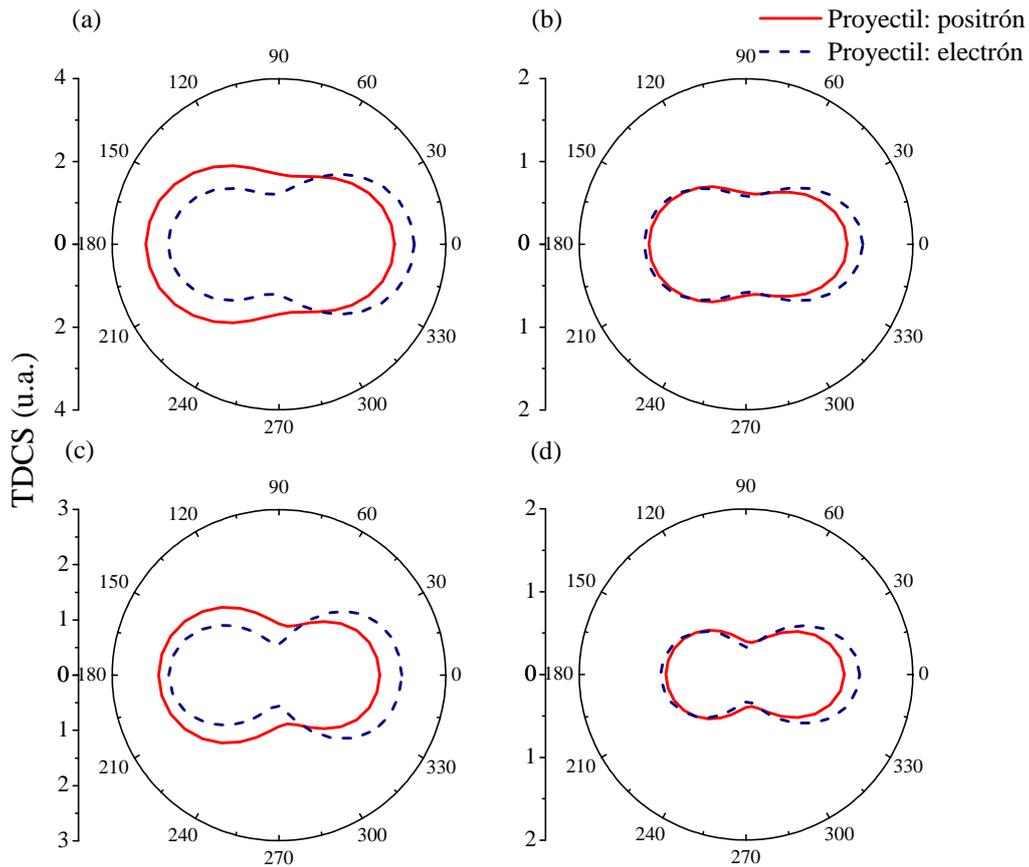


Figura 3.11: Ídem Figura 3.9, pero en el plano perpendicular  $xy$ .

dera la emisión en el plano perpendicular  $xy$  en la Figura 3.11. En este caso, la simetría requerida por la TDCS alrededor del eje  $x$  ( $\phi_2 = 0, 180^\circ$ ) también es cumplida por los resultados de impacto por positrón. A diferencia de la emisión en los planos descritos anteriormente en las Figuras 3.9 y 3.10, la TDCS por impacto de positrón en este plano muestra un decrecimiento de la región binaria, con respecto a considerar electrones como proyectiles, en todas las condiciones cinemáticas analizadas. Además, se observa un aumento del lóbulo de recoil para una energía de emisión de 5 eV (Figuras 3.11(a) y 3.11(c)), producto de la atracción entre el electrón emitido y el proyectil positrón, el cual es dispersado en el cuadrante  $(-x)z$ . Por lo tanto, este lóbulo puede relacionarse con la caída del pico de recoil del plano coplanar en la Figura 3.9, el cual muestra un corrimiento hacia la dirección  $\theta_2 = 270^\circ$  (correspondiente a  $\phi_2 = 180^\circ$ ), respecto de la TDCS por impacto de electrón.

### Captura al Continuo

En esta última parte de la presente sección correspondiente a impacto de partículas livianas a 81 eV sobre la molécula de  $H_2O$ , se busca analizar la emisión en la dirección del momento inicial del proyectil  $\mathbf{k}_0$ . En este sentido, se fijaron las direcciones de salida

del proyectil y del electrón ligado a  $\theta_1 = \theta_2 = 0^\circ$ , lo que permite investigar el mecanismo de captura electrónica al continuo (ECC por sus siglas en inglés). Este proceso ya ha sido observado, tanto experimental como teóricamente, a nivel plenamente diferencial, en estudios de impacto de partículas livianas sobre la molécula de  $H_2$  [34, 35, 109-111]. Sin embargo, hasta la actualidad, no se han reportado resultados donde se observe este fenómeno para la molécula de  $H_2O$ .

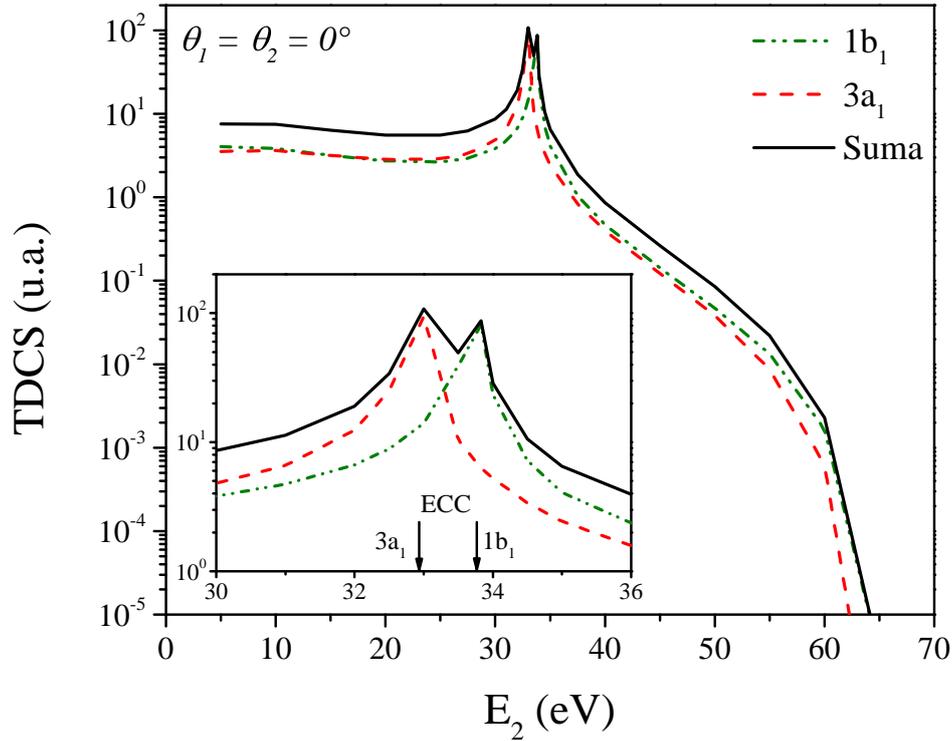


Figura 3.12: Secciones eficaces triplemente diferenciales para el proceso de simple ionización de los orbitales  $1b_1$  y  $3a_1$  de la molécula de  $H_2O$  por impacto de positrones, en función de la energía de salida del electrón emitido. Tanto el proyectil como el electrón ligado son emitidos en la dirección  $\hat{z}$ .

En este contexto, en la Figura 3.12 se presenta la TDCS por impacto de positrón, en función de la energía final del electrón emitido. Del análisis de dicha figura, se observa que la estructura de la TDCS comienza con un decrecimiento para energías bajas, pero presenta un pico muy pronunciado cerca de la posición de captura electrónica al continuo (ECC), tanto para electrones provenientes del orbital  $1b_1$  como del  $3a_1$ . Esta posición corresponde al proceso donde el proyectil y el electrón emitido se alejan del ion remanente con el mismo momento final ( $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$ ). Este pico es producto de la PCI entre el proyectil y el electrón emitido, la cual, como se dijo anteriormente, es considerada explícitamente en el modelo CDW-EIS. Se puede deducir de esta interacción, representada por una función hipergeométrica en la Ecuación (3.3), que la TDCS por impacto de positrón tiende a infinito en la posición de ECC [109].

Con respecto a la suma de las contribuciones de los orbitales de valencia, se observa en

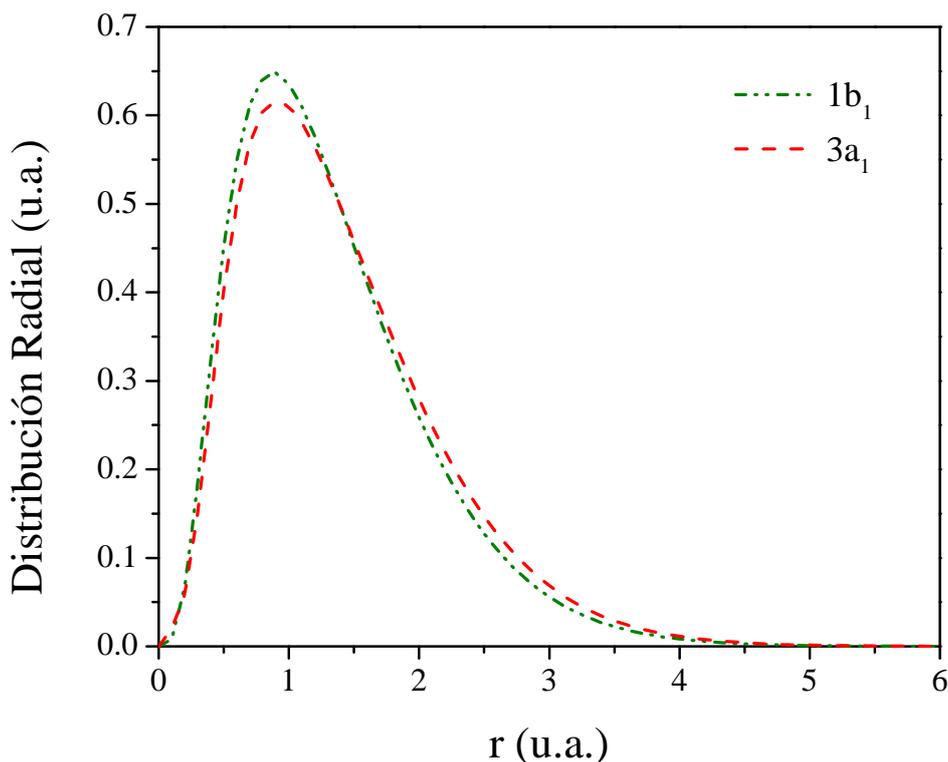


Figura 3.13: Distribuciones radiales de los orbitales moleculares  $1b_1$  y  $3a_1$  de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ .

la Figura 3.12 que la cúspide presenta una estructura de dos picos, ya que las posiciones ECC correspondientes a cada orbital están ligeramente separadas, debido a la pequeña diferencia en sus potenciales de ionización. Por otra parte, se observa que la cola de la TDCS para altas energías de emisión, decae más rápido para el orbital  $3a_1$  que para el  $1b_1$ . Esto puede relacionarse con las diferencias que presentan las funciones de onda de cada orbital molecular. Analizando sus distribuciones radiales en la Figura 3.13, obtenidas luego de integrar en el ángulo sólido las funciones (3.8), puede observarse que la correspondiente al orbital  $1b_1$  es más pronunciada cerca del oxígeno ( $r = 0 \text{ u.a.}$ ), mientras que es ligeramente menor para  $r > 1.5 \text{ u.a.}$ . Esto puede ayudar a entender las observaciones previas dado que un momento transferido mayor (energías de emisión mayores) corresponde clásicamente a parámetros de impacto más internos, y viceversa.

Por último, en la Figura 3.14, se considera el caso de impacto de electrones. En este contexto, la TDCS exhibe un pozo muy pronunciado cerca de la posición de ECC, el cual se explica por el límite de la función de onda  $3C$  cuando la diferencia  $\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$  tiende a cero. Además, la estructura es simétrica respecto a esta posición para ambos orbitales de valencia. Esta simetría, no observada en el caso de impacto de positrón, obedece a la indistinguibilidad de las partículas en el continuo, tomada en cuenta a través de la amplitud de intercambio en la Ecuación 2.71. Esta amplitud juega un rol mayor cuando la energía de emisión electrónica aumenta por el hecho de no poder distinguir el electrón emitido

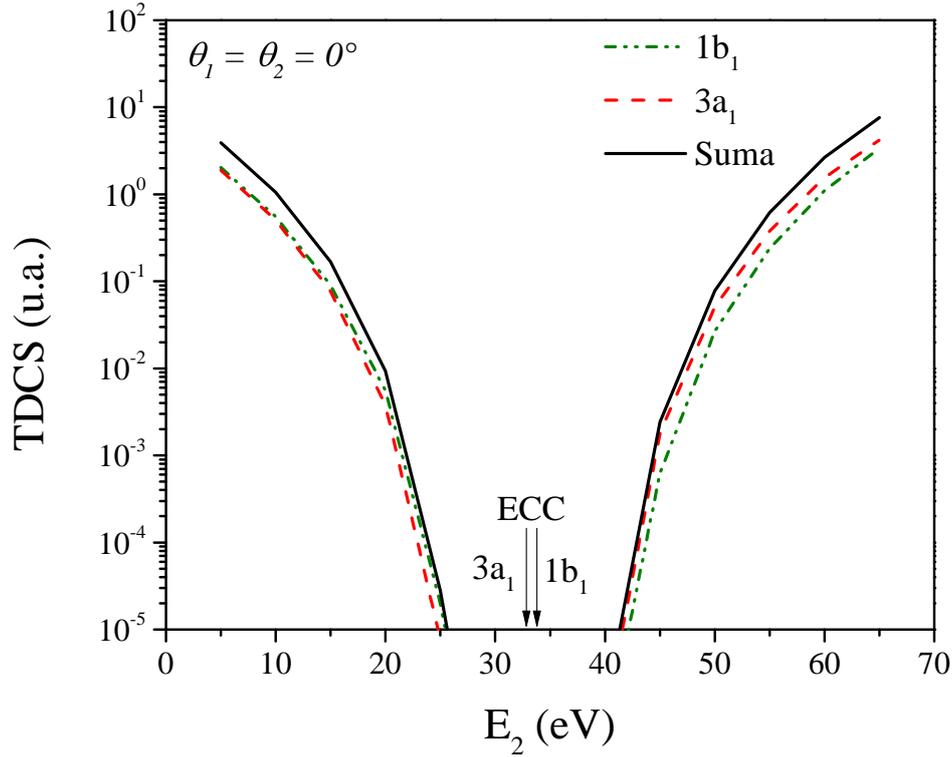


Figura 3.14: Ídem Figura 3.12 para proyectiles electrones.

del electrón proyectil.

En conclusión, se observan grandes diferencias en las estructuras de TDCS por impacto de electrón y positrón, calculadas utilizando el modelo CDW-EIS. Estas diferencias se atribuyen principalmente a la interacción post-colisional (PCI) entre el electrón emitido y el proyectil, lo que indica que es de vital importancia tenerla en cuenta explícitamente para describir este tipo de procesos a energías de colisión intermedias/bajas.

### 3.2.4. TDCS absolutas a una energía de impacto de 65 eV

Para finalizar con el estudio de la simple ionización de la molécula de  $H_2O$ , en esta sección se analiza este proceso a una energía de impacto un poco más baja, con el fin de investigar la validez de los modelos monocéntricos. Para ello, se calculan TDCSs por impacto de electrones a 65 eV utilizando dos modelos distintos: el CDW-EIS, que considera un único centro de carga  $Z_t = 1$  en el estado final, y el SADW-EIS, que promedia el potencial anisotrópico del ion molecular remanente de forma esférica. Estos modelos serán contrastados con datos experimentales que también representan la suma de los orbitales  $1b_1$  y  $3a_1$ , y que, a diferencia de los obtenidos a 81 eV, determinan el valor absoluto de las secciones eficaces medidas [29], por lo que proveen una prueba aún más rigurosa para los presentes cálculos. Las condiciones cinemáticas finales analizadas son  $E_2 = 5, 10, 15$  eV para la energía del electrón emitido y  $\theta_1 = -10^\circ, -15^\circ$  para el ángulo de scattering del proyectil. La cantidad de ondas parciales, soluciones del potencial promediado esféri-

camente, necesarias para calcular la función de onda final del modelo SADW-EIS fueron  $L = 4$  para el electrón emitido y  $L = 7$  para el proyectil, para las tres energías de emisión consideradas.

Por otra parte, se incluyen también resultados teóricos obtenidos a través de otros dos modelos. El primero, calculado por el grupo de Madison, se conoce como M3DW, y, a diferencia de la DWBA presentada para el caso de  $81 \text{ eV}$ , realiza un promedio esférico sobre el potencial anisotrópico final [112]. La única diferencia respecto del modelo SADW-EIS, reside en la descripción del estado inicial, donde el M3DW aproxima la interacción del proyectil con el blanco utilizando un potencial neutro, mientras que el estado inicial eikonal resuelve asintóticamente de forma exacta las interacciones con el electrón activo y el ion, por separado. El segundo, llamado MCTDW, ya descrito para el caso de  $81 \text{ eV}$ , plantea un potencial anisotrópico en el estado final, aunque desprecia los términos no diagonales de la matriz resultante para desacoplar las ecuaciones diferenciales de las funciones de onda distorsionada [96]. Además, la PCI no es considerada explícitamente en este modelo, como sí lo hacen las aproximaciones CDW-EIS, SADW-EIS y M3DW, sino que se incluye como un factor externo a través del método de Ward-Macek [108]. Una ventaja que presentan los modelos M3DW y MCTDW, respecto del SADW-EIS, es la inclusión de los potenciales de exchange y polarización en la descripción de la interacción de las partículas en el continuo con el ion molecular. Resulta relevante mencionarlo en este caso, porque se ha observado para colisiones elásticas que estos potenciales se vuelven más importantes a menores energías de impacto [113]. No obstante, no se han reportado análisis de su influencia en procesos de ionización plenamente diferenciales por impacto de electrón.

En primer lugar, en la Figura 3.15, se presentan TDCSs para los tres planos de emisión, y correspondientes a un ángulo de scattering del proyectil  $\theta_1 = -10^\circ$ . Comenzando por analizar emisión en el plano coplanar (Figs. 3.15 (a), (d) y (g)) se observa que, al igual que para el caso de  $81 \text{ eV}$  (Fig. 3.6), los datos experimentales presentan dos estructuras bien definidas en las tres condiciones cinemáticas analizadas: el pico binario y el pico de recoil. En cuanto a la estructura binaria, se observa que los modelos CDW-EIS y SADW-EIS no reproducen correctamente ni la posición ni la altura del pico binario para una energía del electrón emitido de  $5 \text{ eV}$ . Si se aumenta esta energía a  $10 \text{ eV}$ , la descripción del pico binario mejora, y para  $15 \text{ eV}$ , estos modelos están en gran acuerdo con los datos experimentales. Además, se observa que los modelos predicen una estructura binaria similar, lo que resulta razonable ya que éstos difieren solamente en la descripción del estado final, por lo que es esperable que las diferencias entre ellos surjan en la región de recoil.

En cuanto a la descripción del pico de recoil, se observa que para  $5 \text{ eV}$  (Fig. 3.15 (a)) el modelo CDW-EIS sobreestima la estructura experimental, mientras que el SADW-EIS reproduce mejor la altura del mismo. Sin embargo, para energías mayores de emisión, ambos modelos comienzan a sobreestimar los datos experimentales, no observando muchas

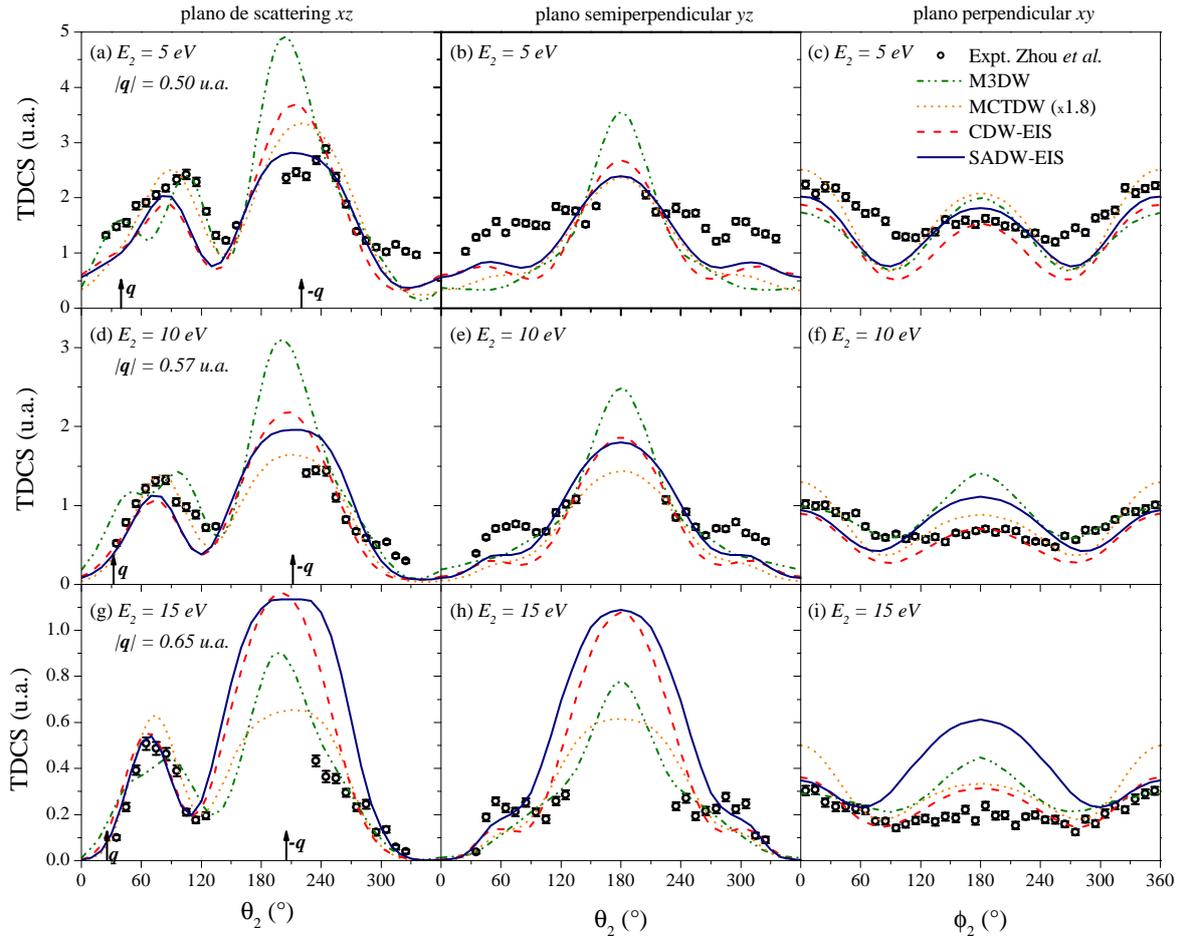


Figura 3.15: Secciones eficaces triplemente diferenciales del proceso de ionización de la molécula de  $H_2O$  por impacto de electrones con una energía incidente de  $65 eV$  en función del ángulo del electrón emitido en el plano de scattering  $xz$  (columna izquierda), plano semiperpendicular  $yz$  (columna central) y plano perpendicular  $xy$  (columna derecha), para una energía de emisión de  $5 eV$  (fila superior),  $10 eV$  (fila central) y  $15 eV$  (fila inferior), y un ángulo de scattering del proyectil de  $-10^\circ$ .

diferencias entre ellos, y prediciendo una magnitud muy grande para  $15 eV$ . Esto, puede deberse a que se esté sobreestimando la interacción de las partículas en el continuo con el ion molecular, ya que estos modelos consideran potenciales radiales y, por lo tanto, su efecto es el mismo en todas las direcciones. Esto hace que a mayores energías de emisión, donde el electrón activo tiene menos tiempo de interactuar con el ion remanente, se evidencie más dicha sobreestimación en la predicción de la estructura del recoil. Por otro lado, los momentos transferidos correspondientes a  $E_2 = 5 eV$  y  $E_2 = 10 eV$  coinciden con los analizados en el caso de una energía de impacto de  $81 eV$ , donde el modelo CDW-EIS estaba en buen acuerdo con la estructura experimental de recoil en el plano coplanar (Fig. 3.6), mientras que para el caso de  $E_2 = 15 eV$ , el momento transferido es más grande. Esto pareciera indicar también que para momentos transferidos altos, los modelos monocéntricos comienzan a fallar en la descripción de la estructura de recoil.

Al comparar con los otros métodos teóricos, se observa que el M3DW predice una

estructura de dos picos en la región binaria, no presente en los datos experimentales, remarcando la importancia de considerar la distorsión Coulombiana en el canal inicial, al menos asintóticamente, como fue enunciado para el caso de  $81\text{ eV}$ . Por otra parte, este modelo sobreestima el pico de recoil en las tres energías de emisión consideradas. En cambio, el MCTDW reproduce correctamente la estructura binaria a energías de emisión bajas, pero sobreestima levemente la estructura de recoil, salvo para  $E_2 = 10\text{ eV}$ . Esto, pareciera sugerir que, a una energía de impacto de  $65\text{ eV}$ , los potenciales de exchange y polarización, tenidos en cuenta en la interacción entre las partículas en el continuo y el ion molecular por los modelos M3DW y MCTDW, no son tan determinantes como puede ser considerar los efectos multicéntricos, propios del método MCTDW. Además, se puede observar que este modelo se encuentra en mejor acuerdo con los datos experimentales, respecto de las aproximaciones CDW-EIS y SADW-EIS, en lo que refiere a las estructuras. Sin embargo, y recordando que los datos experimentales son absolutos, es importante marcar que la magnitud predicha por el modelo MCTDW se encuentra un factor 1.8 por debajo del experimento, mientras que los métodos restantes predicen una magnitud adecuada en la estructura binaria.

Luego, se analiza emisión en el plano semiperpendicular  $yz$  (Figs. 3.15 (b), (e) y (h)). Nuevamente, se puede observar la simetría respecto de la dirección  $\theta_2 = 180^\circ$ , y la estructura de tres picos sugerida por el experimento, donde los máximos simétricos alrededor de  $\theta_2 \simeq 60^\circ$  y  $\theta_2 \simeq 300^\circ$  representan una colisión binaria y el pico en  $\theta_2 = 180^\circ$  se puede interpretar como una segunda dispersión con el ion molecular. Para una energía de emisión de  $5\text{ eV}$  se observa que los modelos CDW-EIS y SADW-EIS brindan una descripción adecuada de la estructura experimental, reproduciendo las posiciones de los máximos, y que el segundo mejora la predicción de la altura relativa entre los picos binario y de recoil, respecto del primero. Sin embargo, ambos subestiman la región binaria. Aumentando la energía de emisión a  $10\text{ eV}$  y, luego a  $15\text{ eV}$  se vuelve a observar que la descripción de los máximos binarios mejora, mientras que el pico de recoil se sobreestima en demasía. En cuanto a la comparación con los otros modelos, se observa que el SADW-EIS es el que más cerca se encuentra de describir correctamente los máximos binarios, mientras que al no poder contar con datos experimentales en la dirección del haz incidente ( $\theta_2 = 180^\circ$ ), un análisis cuantitativo más exhaustivo de la estructura de recoil de la TDCS en este plano de emisión no es posible.

Finalmente, en los paneles (c), (f), y (i) de la Figura 3.15, se exhiben las TDCSs para el caso de emisión en el plano perpendicular  $xy$ . La simetría respecto de  $\phi_2 = 180^\circ$  vuelve a hacerse presente, así como también la estructura experimental de dos picos, el binario, alrededor de  $\phi_2 = 0^\circ$ , y el de recoil, en  $\phi_2 = 180^\circ$ . Nuevamente, se observa una subestimación de las regiones binarias por parte de los modelos CDW-EIS y SADW-EIS, a excepción del caso de  $E_2 = 15\text{ eV}$ . En este plano, a diferencia de los anteriores, el modelo CDW-EIS está en mejor acuerdo con el experimento que el SADW-EIS en la estructura

de recoil, y para las tres energías de emisión consideradas. Esta dirección de emisión puede relacionarse con la bajada del pico de recoil del plano coplanar, ya que el ángulo de salida  $\phi_2 = 180^\circ$  corresponde a un ángulo de emisión  $\theta_2 = 270^\circ$  en el plano coplanar. Allí, en los paneles (a), (d) y (g), se evidencia que el ancho a media altura del pico de recoil predicho por el modelo SADW-EIS es mayor que el observado para el CDW-EIS, lo que explica que este último prediga una magnitud menor para la estructura de recoil en el plano perpendicular  $xy$ . Además, curiosamente, el modelo CDW-EIS es el de mejor acuerdo con los datos experimentales en este plano de emisión, en las tres condiciones cinemáticas analizadas, respecto de los otros modelos teóricos, a excepción de la estructura binaria para  $E_2 = 10 \text{ eV}$ , donde la aproximación M3DW se encuentra en un excelente acuerdo con el experimento.

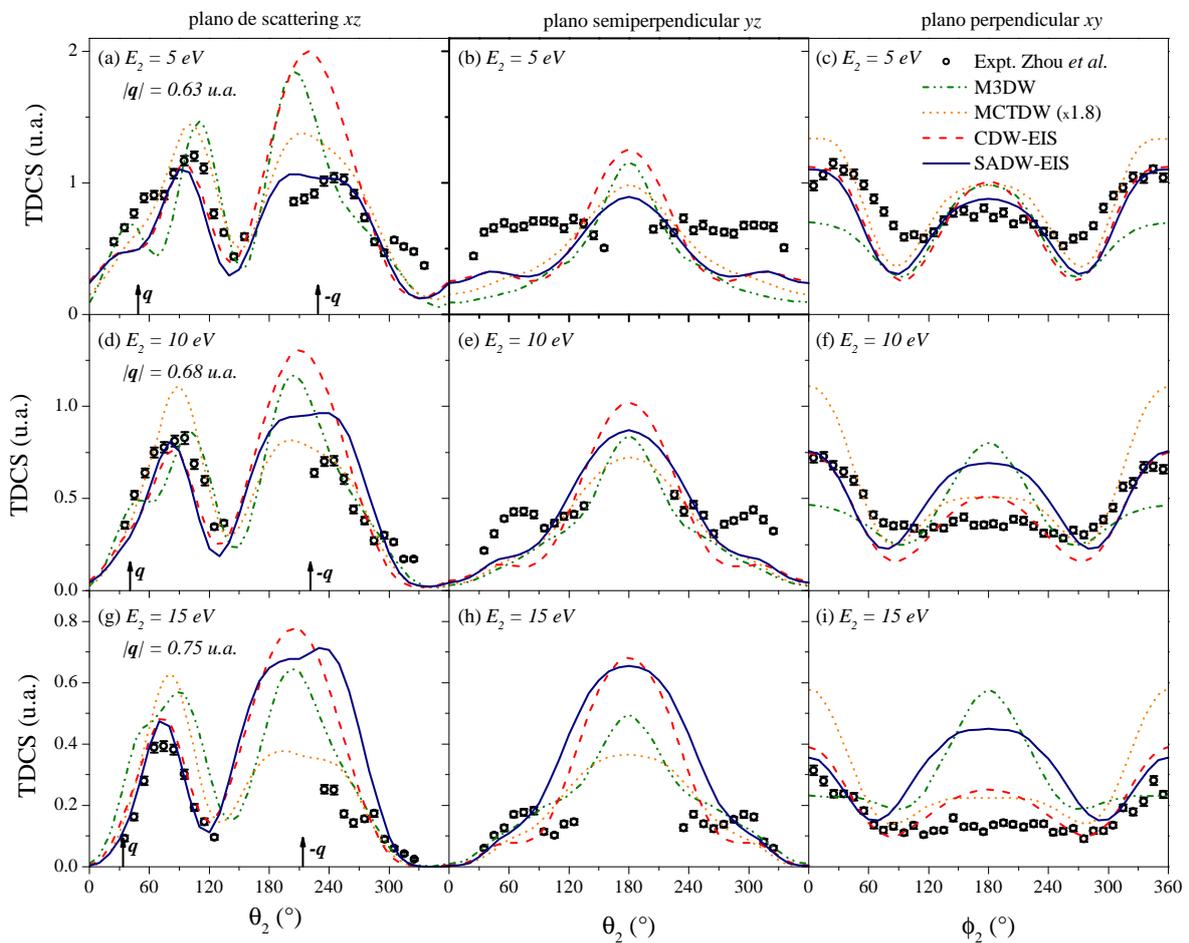


Figura 3.16: Ídem Figura 3.15 para un ángulo de scattering del proyectil de  $-15^\circ$ .

Con el fin de estudiar la validez de los modelos monocéntricos, resulta conveniente considerar mayores momentos transferidos. Para ello, en la Figura 3.16 se analiza el mismo proceso de ionización, pero para un ángulo de scattering de  $\theta_1 = -15^\circ$ .

En primer lugar, en los paneles (a), (d) y (g) de la Figura 3.16, se considera emisión electrónica en el plano coplanar. Allí, las estructuras experimentales exhibidas son simi-

lares al caso de  $\theta_1 = -10^\circ$  y se evidencia cómo los modelos CDW-EIS y SADW-EIS son los que mejor acuerdo presentan con la estructura binaria en las tres energías de emisión consideradas. Esto puede sugerir que para altos momentos transferidos, la inclusión de la distorsión Coulombiana asintótica en el canal inicial se vuelve aún más importante. Por otro lado, la estructura de recoil sigue siendo sobreestimada por estos modelos, salvo para el caso de 5 eV, donde el SADW-EIS es el que mejor la describe de las cuatro teorías.

Además, cabe destacar que los datos experimentales para  $E_2 = 5$  eV sugieren una estructura binaria de dos picos, la cual parece estar acompañada por los modelos monocéntricos. Esta estructura, fue sugerida por el modelo CDW-EIS para un ángulo  $\theta_{\mathbf{q}} = 47.2^\circ$  entre la direcciones del haz incidente y el momento transferido, considerando una energía de impacto de 81 eV en la Figura 3.9(b). Aquí, para  $E_0 = 65$  eV y  $\theta_1 = -15^\circ$ , se obtiene un ángulo  $\theta_{\mathbf{q}} = 48.8^\circ$ , siendo el más alto de los seis casos considerados, por lo que pareciera que es posible una transición de estructura binaria simple a doble para impacto por electrón aumentando el ángulo  $\theta_{\mathbf{q}}$ . Por otra parte, se observa un máximo adicional, alrededor de  $\theta_2 = 300^\circ$ , el cual no es predicho por ninguna de las teorías exhibidas. Un estudio en estas direcciones, ampliando el espectro de condiciones cinemáticas, es sugerido.

En segundo lugar, considerando emisión en el plano semiperpendicular, en los paneles (b), (e) y (h) de la Figura 3.16, al igual que para  $\theta_1 = -10^\circ$ , se observa que la estructura de tres picos es correctamente descrita por los modelos CDW-EIS y SADW-EIS, con la subestimación de la región binaria para bajas energías de emisión y la sobreestimación de la región de recoil para altas energías de emisión. Nuevamente, el modelo SADW-EIS es el que más cerca se encuentra de describir correctamente la región binaria experimental.

Por último, se presentan resultados para emisión en el plano perpendicular en los paneles (c), (f) y (i) de la Figura 3.16. Allí, se observa cómo, en general, el modelo CDW-EIS es el que mejor describe las estructuras experimentales, como fue visto para el caso de  $\theta_1 = -10^\circ$ . Nuevamente, esto resulta muy curioso, ya que es el modelo que menos información del blanco incluye en la descripción del estado final.

En este sentido, para analizar más en detalle los resultados obtenidos en el plano perpendicular, en la Figura 3.17 se presenta el ratio recoil-binario de dicho plano, es decir, el cociente entre la TDCS a  $\phi_2 = 180^\circ$  y la TDCS a  $\phi_2 = 0^\circ$ , con  $\theta_2 = 90^\circ$ . Se incluyen resultados para ángulos de scattering de  $-10^\circ$ ,  $-15^\circ$  y  $-20^\circ$ , y en función de la energía de salida del electrón activo. Los datos correspondientes a  $\theta_1 = -20^\circ$ , fueron también obtenidos del trabajo de Zhou y colaboradores [29].

Del análisis de dicha figura, se observa cómo la tendencia experimental es decreciente a medida que aumenta la energía de emisión del electrón activo. Esto es esperable ya que para mayores energías de emisión, el electrón tiene menos tiempo de interactuar con el ion remanente y por lo tanto la probabilidad de obtener emisión hacia atrás ( $\phi_2 = 180^\circ$ ) se ve desfavorecida respecto de la emisión hacia adelante ( $\phi_2 = 0^\circ$ ). Resulta evidente que

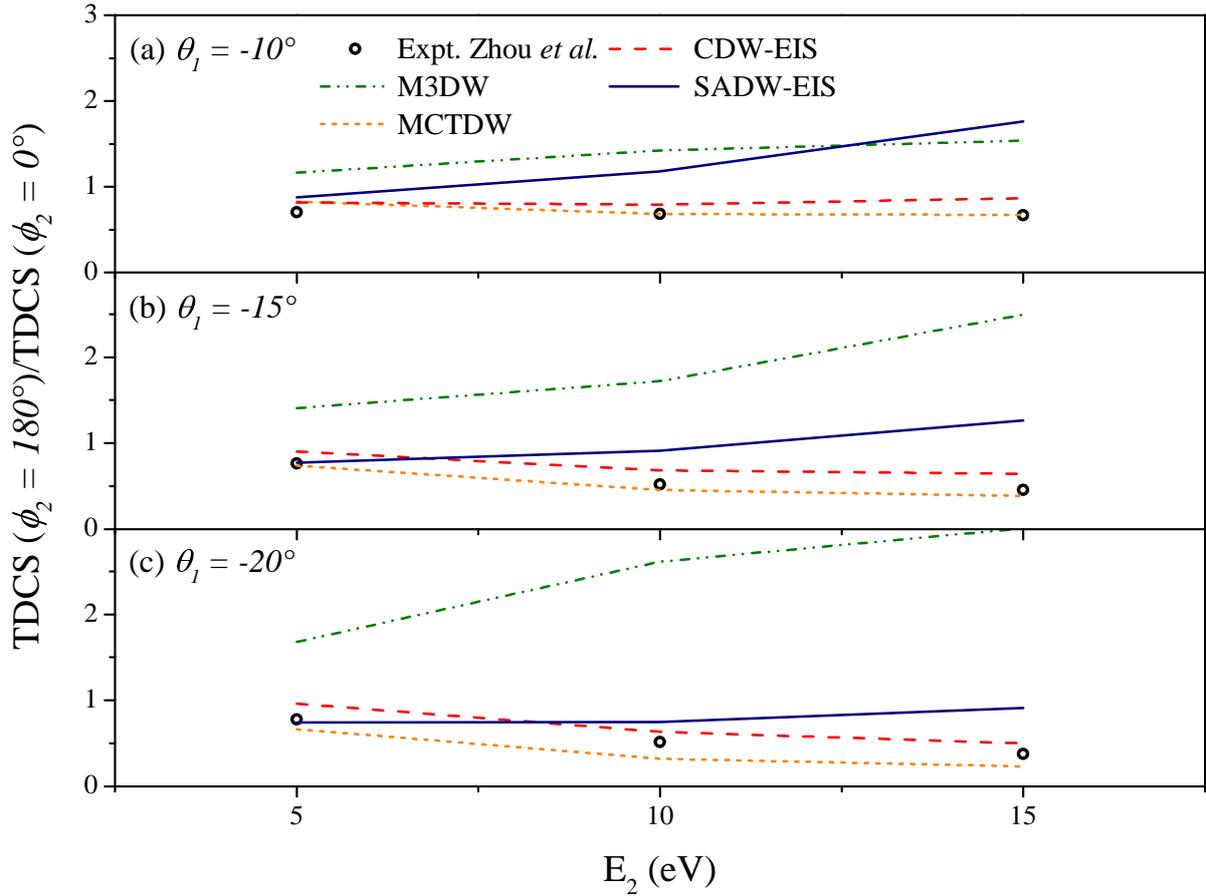


Figura 3.17: Cociente entre las TDCSs correspondientes a los picos de recoil y binario, para una emisión en el plano perpendicular  $xy$ , en función de la energía del electrón emitido y para  $\theta_1 =$  (a)  $-10^\circ$ , (b)  $-15^\circ$  y (c)  $-20^\circ$ .

dicha tendencia es correctamente reproducida por los modelos CDW-EIS y MCTDW, mientras que las aproximaciones SADW-EIS y M3DW predicen un crecimiento del ratio recoil-binario.

Por otro lado, en la Figura 3.18 se presentan los mismos resultados, pero en función del momento transferido  $q$ . Allí, se observa nuevamente que los modelos CDW-EIS y MCTDW siguen la tendencia experimental. Por otra parte, resulta curioso que para el caso de  $E_2 = 5 \text{ eV}$ , la aproximación SADW-EIS reproduce correctamente el ratio recoil-binario, salvo para el punto de menor momento transferido. Esta energía corresponde a un momento final  $k_2 = 0.61 \text{ u.a.}$ . Es decir, que en los dos únicos casos donde  $q > k_2$ , el modelo SADW-EIS se encuentra en gran acuerdo con el experimento, en lo que respecta a la altura relativa entre las estructuras de recoil y binaria en el plano de emisión perpendicular. Por conservación de momento, que el momento transferido sea mayor que el momento final del electrón activo, implica que esta partícula puede ser emitida a partir de una colisión binaria, sin la necesidad de intercambiar momento con el ion remanente. Por lo tanto, una sobreestimación de la interacción con el ion residual no afectaría tanto a la TDCS. En las Figuras 3.15 y 3.16 se observa que el caso de  $E_2 = 5 \text{ eV}$  y  $\theta_1 = -15^\circ$  es donde el modelo

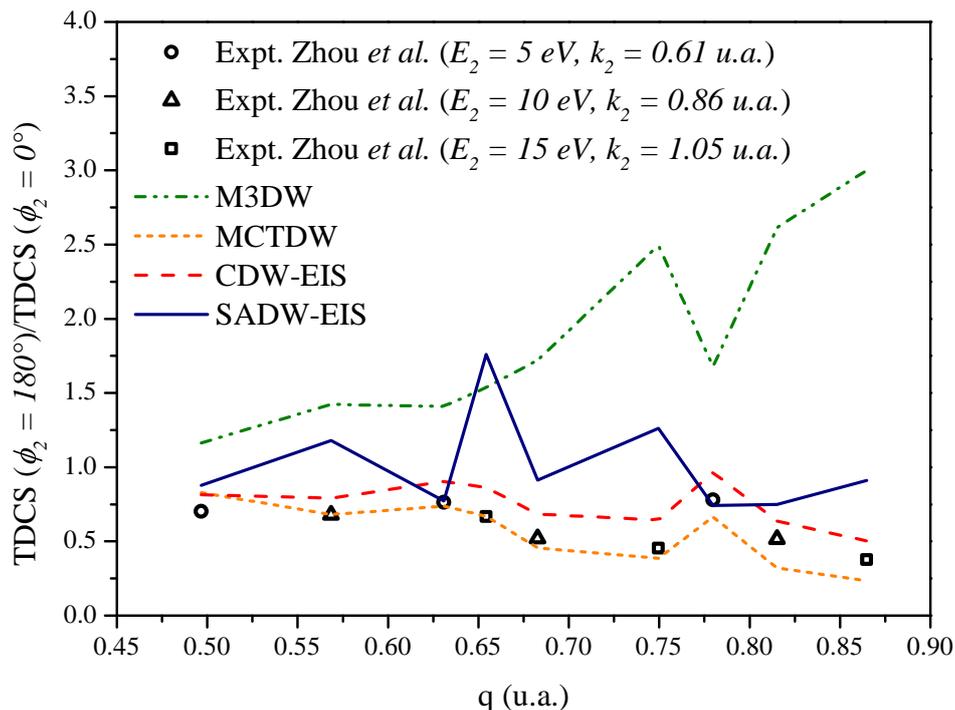


Figura 3.18: Ídem Figura 3.17, pero en función del momento transferido  $q$ .

SADW-EIS mejor reproduce las estructuras de recoil en los tres planos de emisión (Figs. 3.16(a), 3.16(b) y 3.16(c)). Por otra parte, en la Figura 3.18, se puede ver que en todos los casos donde  $q < k_2$ , el modelo SADW-EIS predice una magnitud relativa entre los picos de recoil y binario mucho más grande que la experimental, siendo esta diferencia cada vez más chica a medida que aumenta el momento transferido  $q$  y se acerca a la magnitud de  $k_2$ .

En resumen, los resultados obtenidos para una energía de impacto de 65 eV sugieren que los modelos CDW-EIS y SADW-EIS reproducen correctamente la estructura binaria de los planos coplanar y semiperpendicular a medida que se aumenta el momento transferido, mientras que la estructura de recoil se ve sobreestimada, obteniendo una leve mejor descripción de los datos experimentales mediante el método SADW-EIS. En cambio, en el plano perpendicular el modelo CDW-EIS ofrece mejores resultados. Por lo tanto, para el blanco molecular  $H_2O$ , la inclusión de más información del ion residual, a través del promediado esférico del potencial anisotrópico, no termina de resolver las discrepancias observadas con el experimento que presenta la aproximación de considerar al ion remanente como un único centro de carga  $Z_t = 1$ . Esto puede deberse a que en el modelo SADW-EIS, la huella de los hidrógenos de la molécula de  $H_2O$  está presente en todas las direcciones espaciales. En este sentido, una representación anisotrópica del ion residual, como la que ofrece el modelo MCTDW, pero reteniendo la inclusión de la distorsión Coulombiana asintótica en el estado inicial a través de fases eikoniales como la que brindan los modelos CDW-EIS y SADW-EIS, puede resultar favorable a bajas energías de impacto y

grandes momentos transferidos.

En este contexto, y previo a presentar una aproximación multicéntrica de la descripción del ion remanente, se extenderán estos métodos monocéntricos para estudiar la simple ionización de un blanco más complejo, como la molécula de THF, con el fin de analizar si las discrepancias con el experimento se vuelven más o menos severas. De esta forma, se podrá contar con un gran abanico de estudios sobre los modelos monocéntricos.

### 3.3. Simple ionización de la molécula de $C_4H_8O$

En esta sección se exhiben los resultados obtenidos para el blanco molecular  $C_4H_8O$  (THF), calculados a través de los modelos monocéntricos presentados anteriormente. A modo de introducción, se describen sus posibles conformaciones, sus orbitales moleculares y se discute la posición elegida para el centro de carga, dado que en este caso, el centro de masa de la molécula no se puede aproximar al núcleo de mayor carga. Luego, se presentan las TDCSs para el proceso de simple ionización de los orbitales de valencia de dos conformaciones distintas de THF, por impacto de electrones a  $250\text{ eV}$ . Estos resultados son contrastados con datos experimentales que no resuelven la orientación molecular al instante de la colisión. Por lo tanto, se describe además el procedimiento realizado para promediar las TDCSs sobre los ángulos de Euler.

#### 3.3.1. Descripción del blanco molecular

La molécula de THF es un carbohidrato en forma de anillo de 5 miembros (4 carbonos y 1 oxígeno), cuya estructura heterocíclica no es plana. Si bien este compuesto no interviene directamente en procesos biológicos, a la hora de modelar procesos de ionización y fragmentación de biomoléculas complejas, suele ser considerado como un análogo molecular de la desoxirribosa, azúcar que se encuentra en la columna vertebral de una de las hebras del ADN (Figura 3.19(a)). Esto se debe a que la desoxirribosa, en equilibrio químico, puede ser encontrada en forma de anillo pentagonal, al igual que la molécula de THF, como se muestra en las Figuras 3.19(b) y 3.19(c). En este sentido, como un primer paso hacia el estudio de procesos de colisión que involucren componentes del ADN, diversos trabajos sobre procesos (e, 2e) con moléculas de THF se han reportado en los últimos años [22, 25, 29-31].

Al no poseer estructura plana, el THF puede experimentar el movimiento de pseudo-rotación, el cual consiste de un movimiento interno vibracional que hace que varíen los ángulos que forman los enlaces, generando así distintas conformaciones de baja energía. En general, suele encontrarse en dos conformaciones: con simetría  $C_2$  o simetría  $C_s$ . Sus diferencias se exhiben en la Figura 3.20. Allí, en los paneles (a) y (c), se observa cómo la conformación de simetría  $C_2$  es invariante ante una rotación de  $180^\circ$  alrededor del eje  $z$ ,

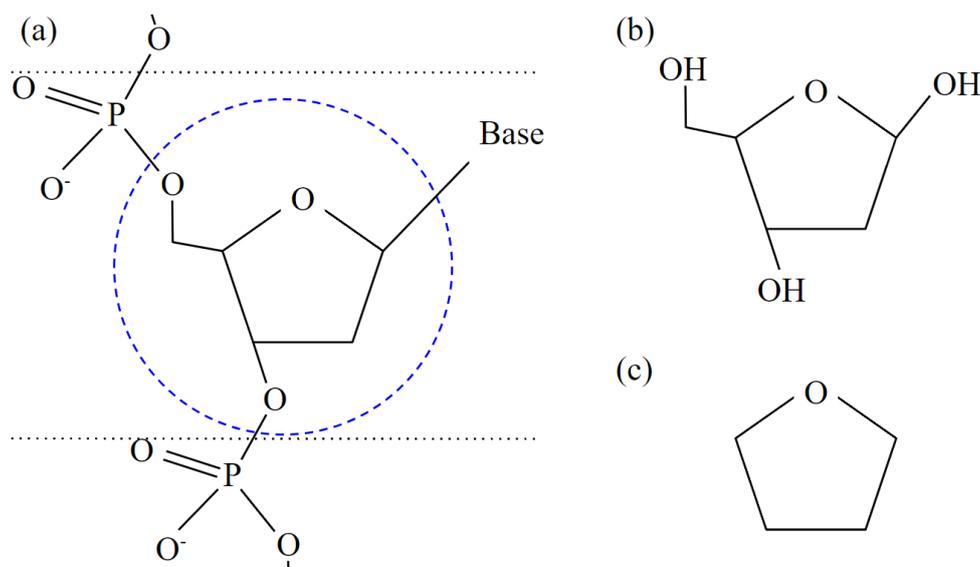


Figura 3.19: Comparación entre las estructuras de la desoxirribosa y la molécula de THF. (a) Segmento de la columna vertebral de una de las hebras del ADN, donde entre las líneas punteadas horizontales se muestra un nucleótido, formado por una base nitrogenada, un grupo fosfato y el azúcar desoxirribosa, la cual se ubica dentro del círculo discontinuo. (b) Estructura pentagonal de la desoxirribosa encontrada en soluciones acuosas, en equilibrio químico. (c) Estructura pentagonal de la molécula de THF.

el cual conecta el átomo de oxígeno con el centro de masa de los dos átomos de carbono no adyacentes al oxígeno. Por otro lado, en los paneles (b) y (d), se puede ver que la conformación con simetría  $C_s$  es invariante ante una reflexión en el plano  $xz$ .

La abundancia de estas conformaciones en una muestra de THF depende de la temperatura. Por ejemplo, se ha estimado de forma teórica que a temperatura ambiente la relación entre las poblaciones  $C_2$  y  $C_s$  corresponde a 45 % : 55 % [30, 114]. Por otra parte, los blancos involucrados en experimentos (e, 2e) se encuentran a temperaturas muy bajas, cercanas al cero absoluto. En este sentido, los datos experimentales con los que se contrastan los modelos teóricos en esta sección, fueron obtenidos a una temperatura promedio del blanco de 30 K, obteniendo una relación de 80 % : 20 % entre las conformaciones  $C_2$  y  $C_s$  [30, 31].

En este contexto, es necesario describir los orbitales moleculares de las dos conformaciones de THF. Esto se hará a través de la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO por sus siglas en inglés), mediante el uso de funciones Gaussianas en coordenadas cartesianas, definidas como

$$g_{l_x l_y l_z}(x, y, z; \alpha) = N(x - x_0)^{l_x} (y - y_0)^{l_y} (z - z_0)^{l_z} e^{-\alpha[(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2]}. \quad (3.13)$$

Aquí, los exponentes  $l_x$ ,  $l_y$  y  $l_z$  son enteros no negativos y refieren a las componentes cartesianas del momento angular total  $l = l_x + l_y + l_z$ . De esta forma, se pueden representar los orbitales atómicos tipo  $s$  ( $l = 0$ ),  $p$  ( $l = 1$ ),  $d$  ( $l = 2$ ), y así sucesivamente. El parámetro

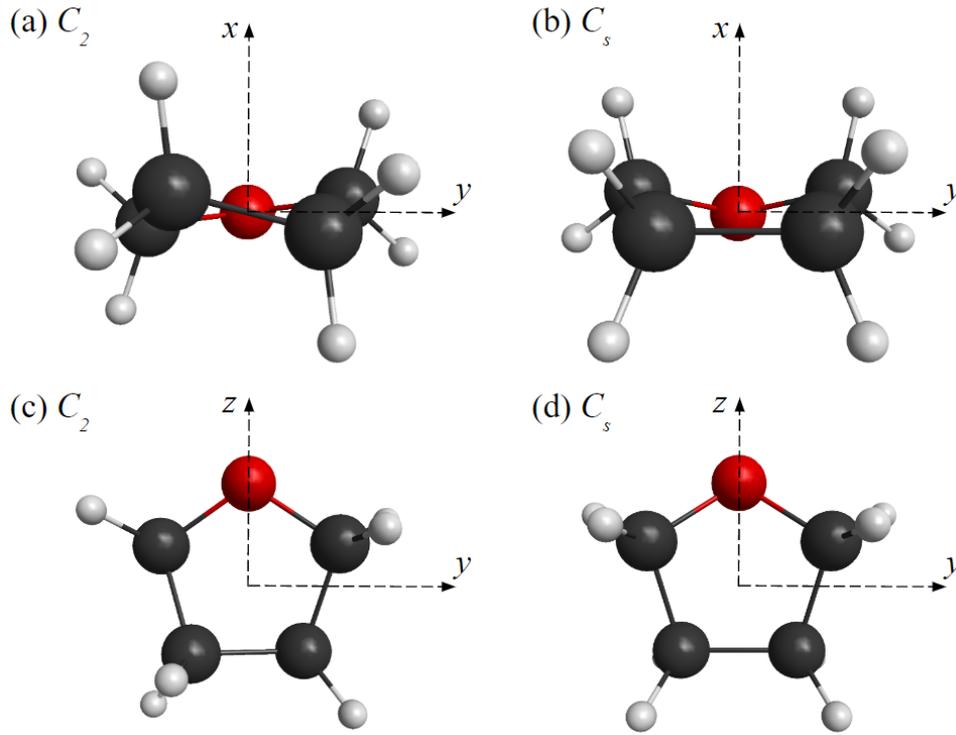


Figura 3.20: Molécula de THF en sus dos conformaciones de equilibrio.

$\alpha$  es una constante positiva, llamada exponente orbital y  $x_0$ ,  $y_0$  y  $z_0$  son las coordenadas cartesianas del núcleo del átomo correspondiente. Además  $N$  es una constante de normalización, dada por

$$N = \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \left[ \frac{(8\alpha)^{l_x+l_y+l_z} l_x! l_y! l_z!}{(2l_x)! (2l_y)! (2l_z)!} \right]^{1/2}. \quad (3.14)$$

De esta forma, un orbital atómico se puede representar a través de una función base, la cual se define mediante la expansión en funciones Gaussianas de acuerdo a

$$\varphi'_m(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_j) = \sum_k d_{mk} g_{l_x l_y l_z}^k(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_j), \quad (3.15)$$

donde las constantes  $d_{mk}$  se conocen como coeficientes de contracción, y  $\varphi'_m$  y  $g_{l_x l_y l_z}^k$  se llaman ‘función Gaussiana contraída’ y ‘Gaussianas primitivas’, respectivamente. En este sentido,  $\varphi'_m$  describe el orbital atómico  $m$  del átomo  $j$  perteneciente a la molécula. La cantidad de primitivas necesarias para describir dicho orbital dependerá de la base elegida.

Finalmente, los orbitales moleculares de la molécula de THF se pueden escribir como una combinación lineal de orbitales atómicos:

$$\varphi_i(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_j) = \sum_{m=1}^{N_{OA}} C_m \varphi'_m(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_j), \quad (3.16)$$

siendo  $N_{OA}$  la cantidad de orbitales atómicos necesarios para describir el orbital molecular  $i$ , y  $C_m$  los coeficientes de expansión que acompañan a cada orbital atómico  $m$ . Resulta evidente que las funciones de onda (3.16) son funciones multicéntricas, ya que dependen de las posiciones de todos los átomos de la molécula, definidos por  $\mathbf{R}_j$ . En el caso de THF,  $j = 1, 2, \dots, 13$ , dado que esta molécula cuenta con 13 átomos (4 carbonos, 1 oxígeno y 8 hidrógenos).

La base elegida para la descripción de los orbitales moleculares de THF fue la 6-31G. Las posiciones de los átomos y las energías de ligadura de cada orbital molecular, correspondientes a cada conformación, junto con los coeficientes  $C_m$ , fueron obtenidos mediante un cálculo de Hartree-Fock Restringido (RHF) utilizando el software de química cuántica computacional GAMESS [115]. En el Apéndice C se muestran los archivos de entrada y los resultados del archivo de salida del GAMESS.

Como fue indicado anteriormente, la molécula de THF cuenta con 13 átomos, los cuales aportan un total de 40 electrones, distribuidos en 20 orbitales moleculares para cada conformación

$$C_2: \quad (\text{internos})^{20} 5b^2 7a^2 6b^2 8a^2 7b^2 9a^2 8b^2 10a^2 11a^2 9b^2, \quad (3.17a)$$

$$C_s: \quad (\text{internos})^{20} 7a'^2 8a'^2 5a''^2 9a'^2 6a''^2 10a'^2 7a''^2 11a'^2 8a''^2 12a'^2. \quad (3.17b)$$

En 2014, Ren y colaboradores demostraron que el catión  $C_4H_8O^+$  sin fragmentar, a partir del proceso de colisión (e, 2e), se obtiene únicamente de la ionización de los orbitales de valencia  $9b$  y  $12a'$  [93]. En este sentido, las densidades electrónicas de estos orbitales, obtenidas a partir del GAMESS, se presentan en la Figura 3.21. Las mismas fueron calculadas tomando el cuadrado del módulo de la Ecuación (3.16).

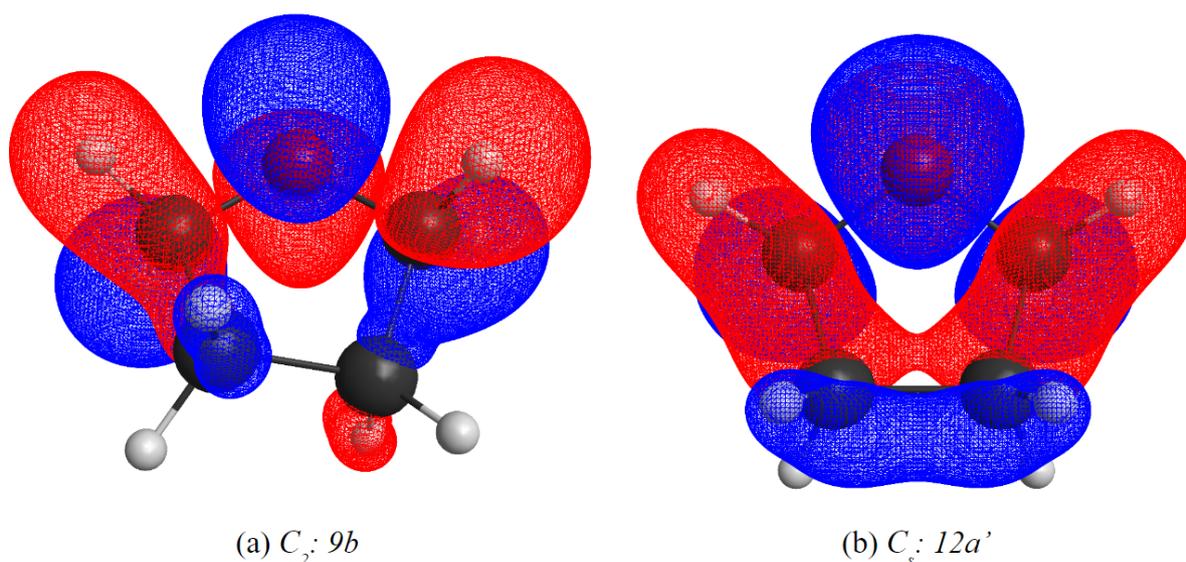


Figura 3.21: Densidades electrónicas de los orbitales de valencia (a)  $9b$  de la conformación  $C_2$  y (b)  $12a'$  de la conformación  $C_s$ , de la molécula de THF.

Se puede observar en la Figura 3.21 que las densidades electrónicas de los orbitales moleculares de valencia  $9b$  y  $12a'$  respetan las simetrías  $C_2$  y  $C_s$ , respectivamente, de las conformaciones de THF. Además, están en acuerdo con las reportadas por Wang y colaboradores, calculadas utilizando un método y software distinto [30].

Las energías de ligadura obtenidas para los orbitales de valencia  $9b$  y  $12a'$  de las conformaciones  $C_2$  y  $C_s$  fueron  $-11.0 eV$  y  $-11.2 eV$ , respectivamente, mientras que la energía de ionización de la molécula de THF, reportada por Ren y colaboradores es de  $-9.8 eV$  [93], lo que representa una diferencia de aproximadamente 12 % con la obtenida a través del GAMESS. Por ello, se realizó un análisis para distintos tipos de bases, aunque los errores relativos obtenidos respecto de la energía experimental resultaron igual o más grandes. Esto, puede indicar una limitación del software o del método RHF utilizado, ya que otros cálculos reportados en la bibliografía, realizados mediante la teoría de densidades funcionales (DFT por sus siglas en inglés), mostraron un muy buen acuerdo con el experimento para esta cantidad [22, 114]. Sin embargo, el propósito de la presente tesis es calcular TDCSs y para ello, una descripción del blanco mucho más compleja mediante DFT incrementaría el costo computacional considerablemente. Por otro lado, por conservación de la energía, esta diferencia en los potenciales de ionización se manifiesta solamente como una diferencia en la energía de salida del proyectil, en lo que respecta al cómputo de las TDCSs. Teniendo en cuenta que la energía de impacto considerada es de  $250 eV$ , y que las energías de emisión del electrón activo analizadas son de  $10$  y  $15 eV$ , se obtiene un error relativo porcentual menor al 3 % para la energía de salida del proyectil, por lo que no debería generar cambios considerables en la estructura de la TDCS. En este sentido, y considerando además que se obtuvo una buena distribución espacial de las densidades electrónicas, el método elegido para la descripción de los orbitales moleculares de THF resulta suficiente.

### 3.3.2. Promedio sobre las orientaciones moleculares

Como fue descrito en la sección anterior, los orbitales moleculares del blanco THF son funciones multicéntricas, dependientes de las posiciones de todos los átomos de la molécula. En este sentido, si se desea contrastar los modelos teóricos CDW-EIS y SADW-EIS con datos experimentales que no resuelven la orientación molecular en el instante de la colisión, el promedio sobre los ángulos de Euler ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) no puede ser resuelto de manera analítica como en el caso de  $H_2O$ , y el mismo debe ser evaluado de forma numérica. El procedimiento elegido para realizar dicho promedio es la regla de Simpson compuesta, definida en el Capítulo 2. De esta forma, se calcularon FDCSs para distintas orientaciones moleculares de la conformación  $C_2$  del THF, realizando un análisis de convergencia en función de los pasos de integración para cada ángulo de Euler, el cual se muestra en la Figura 3.22.

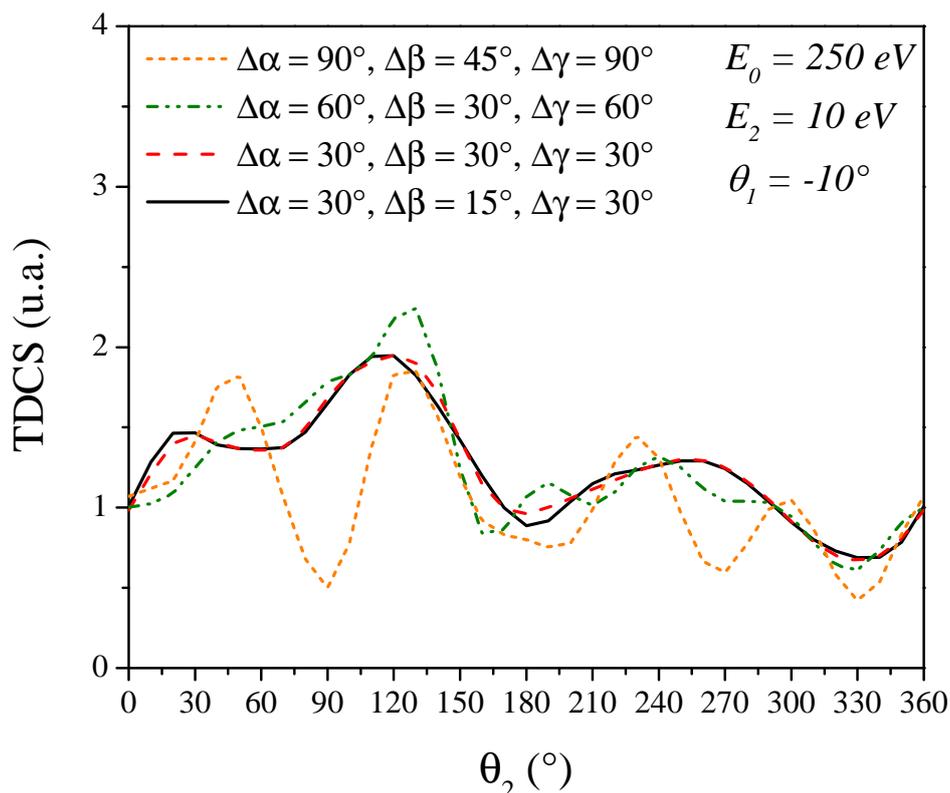


Figura 3.22: Estudio de la convergencia del método de Simpson compuesto para el cálculo del promedio de la TDCS sobre los ángulos de Euler de la simple ionización del orbital  $9b$  de la conformación  $C_2$  de la molécula de THF por impacto de electrones, en el plano de emisión coplanar.

Del análisis de la Figura 3.22, se evidencia que el promedio sobre los ángulos de Euler converge para pasos de integración de  $\Delta\alpha = 30^\circ$ ,  $\Delta\beta = 15^\circ$ ,  $\Delta\gamma = 30^\circ$ . Esto implica la necesidad de calcular 1584 amplitudes de transición  $T_{fi}$  para obtener la TDCS de una de las conformaciones del THF. Teniendo en cuenta que se necesita calcular la TDCS de dos conformaciones ( $C_2$  y  $C_s$ ), el número de amplitudes a calcular asciende a más de 3000. Cabe recordar que en el caso de  $H_2O$ , y mediante el promedio analítico, sólo se necesitaban 50 en total. Resulta evidente entonces, que cuando se trabaja con blancos moleculares complejos, el costo computacional para obtener una TDCS se vuelve extremadamente alto, en comparación con aquellos blancos cuyos orbitales pueden ser descriptos respecto a un único centro.

### 3.3.3. Ubicación del centro de carga para el estado final

El promedio sobre las orientaciones moleculares no es el único inconveniente que surge cuando se quiere analizar la simple ionización de moléculas complejas mediante modelos monocéntricos. Éstos, describen la interacción entre las partículas en el continuo con el ion molecular respecto a un centro puntual, cuya carga puede ser constante, como en el caso

de CDW-EIS, o en función de la distancia a dicho centro, como la obtenida al promediar esféricamente el potencial anisotrópico en la aproximación SADW-EIS. A diferencia de la molécula de  $H_2O$ , donde el centro de carga se tomó en la posición del átomo de oxígeno, el centro de masa del THF no se puede aproximar a uno de los núcleos de la molécula. Además, en este caso el estado inicial es multicéntrico, por lo que no resulta lo mismo tomar cualquier punto como centro de carga para el estado final, dado que es necesario resolver integrales espaciales para el cálculo de la TDCS. Por ello, a continuación, se realiza un análisis en búsqueda de la mejor opción para este nuevo blanco molecular.

La elección más directa es tomar el centro de masa de la molécula como el origen de coordenadas y, por lo tanto, considerarlo como el centro de carga del estado final. Otra elección puede ser tomar el átomo de la molécula de mayor carga, como el átomo de oxígeno. En la Figura 3.20(a) se observa cómo tanto el centro de masa de la molécula de THF como el átomo de oxígeno, para la conformación  $C_2$ , se encuentran a lo largo del eje  $z$ , aunque la distancia entre ellos, obtenida a partir de la optimización geométrica del GAMESS, es de  $2.25 u.a.$ , claramente no despreciable. En este sentido, y antes de tomar una decisión, se analizarán las diferencias que surgen de considerar uno u otro centro de carga, tanto al calcular FDCS para distintas orientaciones moleculares, como al promediar sobre los ángulos de Euler para obtener la TDCS, mediante el método CDW-EIS. Luego, se analizará también cómo queda el potencial esférico  $U(r)$  para ambos centros de carga. Por último, se discutirán los criterios físicos que permitan definirse por uno u otro caso.

En primer lugar, en la Figura 3.23 se presentan cálculos de FDCSs para tres orientaciones de la molécula de THF en su conformación  $C_2$ , mediante el modelo CDW-EIS, y considerando al oxígeno o al centro de masa como el centro de carga  $Z_t = +1$  en el estado final. Allí, se observa que para las tres orientaciones presentadas, las FDCSs exhiben una estructura de cuatro o más picos, cuyas posiciones son las mismas en ambos casos, mientras que las diferencias se manifiestan en la altura relativa entre ellos. Extrapolando estas observaciones al resto de orientaciones moleculares, se espera que las diferencias luego de promediar sobre los ángulos de Euler sean mínimas.

En este sentido, en la Figura 3.24 se presentan las TDCSs, calculadas mediante el modelo CDW-EIS, considerando ambos casos. En el panel (a), para un electrón emitido en el plano coplanar, se observa que las TDCSs, luego de promediar sobre los ángulos de Euler, tanto al considerar al átomo de oxígeno como al centro de masa como centros de carga, presentan la misma estructura con diferencias en la altura relativa entre los picos. Se evidencia que, en el primer caso, se predice una probabilidad de emisión menor en la región binaria y mayor en la zona de recoil. Esto puede deberse a que el átomo de oxígeno es un centro de dispersión *per se*, mientras que el centro de masa no coincide con ningún núcleo. Por ello, la interacción del electrón emitido con el ion remanente es más fuerte para el primer caso y la emisión hacia mayores ángulos se ve favorecida. Considerando emisión en el plano perpendicular, en el panel (b), se observa lo mismo que para el caso

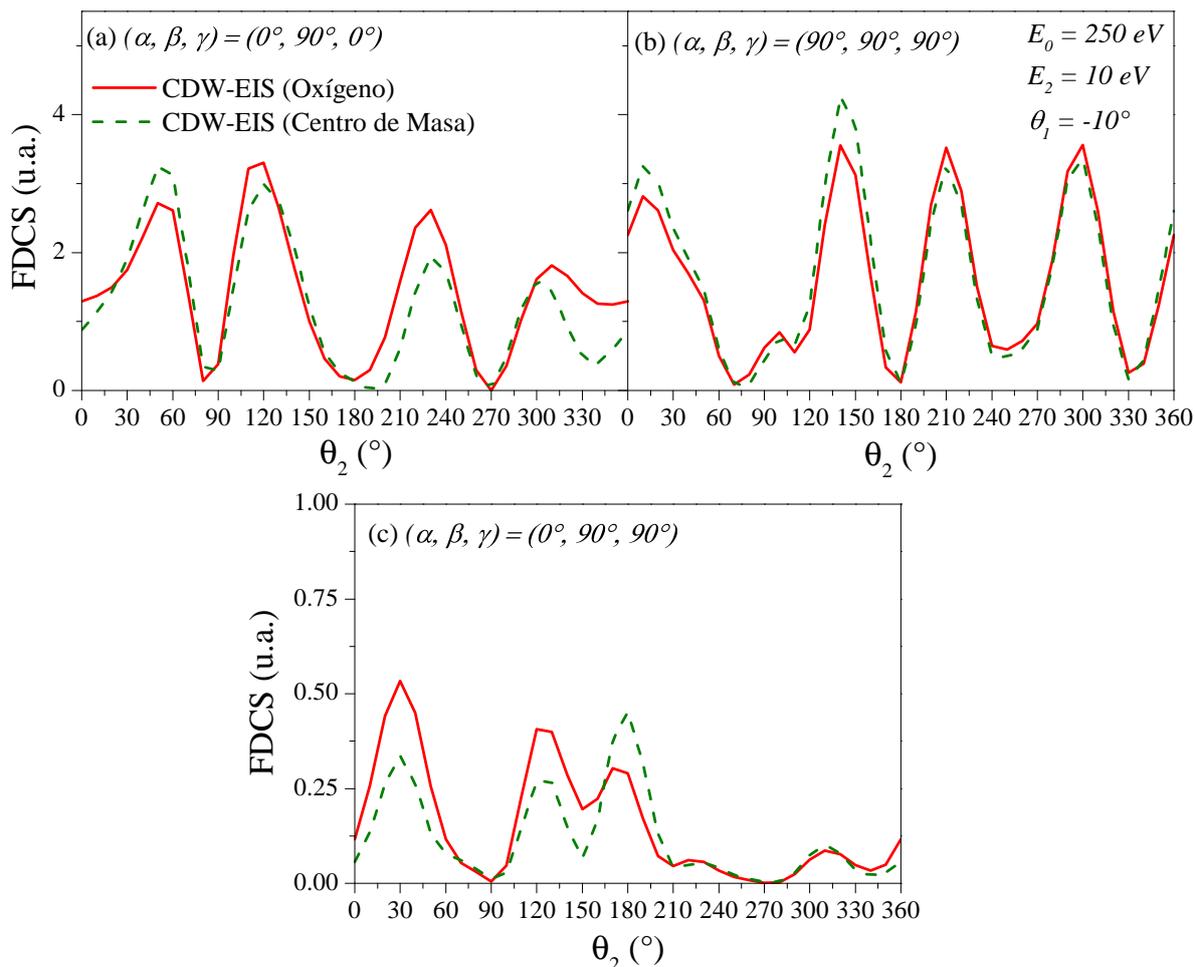


Figura 3.23: Secciones eficaces completamente diferenciales para el proceso de simple ionización del orbital  $9b$  de la conformación  $C_2$  de THF, por impacto de electrones y en el plano de emisión coplanar  $xz$ , mediante el modelo CDW-EIS, considerando como centro de carga al átomo de oxígeno (línea sólida) o al centro de masa (línea discontinua), y para tres orientaciones moleculares:  $(\alpha, \beta, \gamma) =$  (a)  $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ , (b)  $(90^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ , (c)  $(0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ .

coplanar, donde la emisión hacia adelante, con  $\phi_2 = 0^\circ$  (hacia atrás, con  $\phi_2 = 180^\circ$ ), se ve desfavorecida (favorecida), al considerar al oxígeno como centro de carga, respecto del centro de masa de la molécula.

Si bien en las Figuras 3.23 y 3.24, las diferencias entre considerar uno u otro centro de carga para el método CDW-EIS parecen pequeñas, muy probablemente, éstas sean más sensibles para el modelo SADW-EIS, ya que el mismo realiza un promedio esférico del potencial anisotrópico y dicho promedio depende del origen elegido. Por ello, en la Figura 3.25 se presenta la interacción promediada esféricamente entre un electrón emitido del orbital  $9b$  de la conformación  $C_2$  de la molécula de THF y el ion residual, considerando al centro de carga en el átomo de oxígeno y en el centro de masa. Allí, se observa cómo ambos potenciales tienden asintóticamente a la carga total del ion  $Z_t = +1$ , pero difieren considerablemente a medida que se adentran en la estructura del blanco. En el caso de

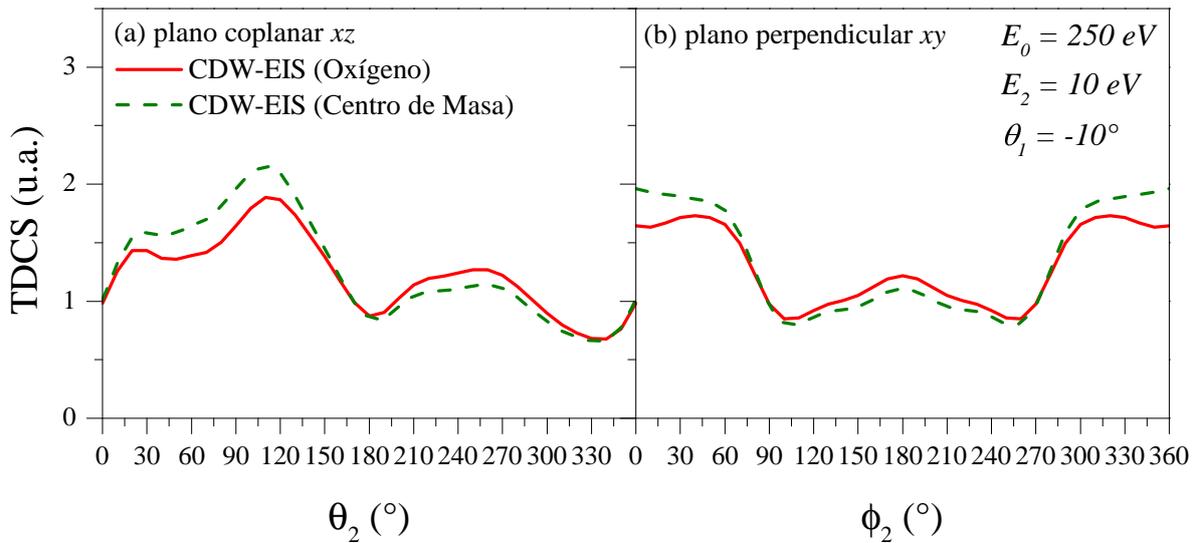


Figura 3.24: Ídem Figura 3.23, luego de promediar sobre los ángulos de Euler para un electrón emitido (a) en el plano coplanar  $xz$  o (b) en el plano perpendicular  $xy$ .

considerar al oxígeno como centro de carga, se ve que el electrón siente una carga neta igual a 8 cerca del origen, al igual que se había observado para la molécula de  $H_2O$ . En cambio, si se promedia esféricamente el potencial anisotrópico tomando al centro de masa como origen, la carga que siente el electrón tiende a cero, ya que no hay ningún átomo cerca. En regiones intermedias, ambas interacciones ofrecen una estructura de tres mínimos locales de diferente magnitud, los cuales representan las huellas dejadas por los distintos átomos de la molécula luego de realizar el promedio esférico. En definitiva, de la Figura 3.25, resulta evidente que aproximar la interacción de las partículas en el continuo con el ion remanente mediante un promedio esférico, varía considerablemente en función de dónde se ubique el centro de carga.

Estas diferencias en el potencial  $U(r)$  también generarán que las ondas parciales  $u_l(k_i, r_i)$  sean distintas para un mismo valor de  $l$ , y por lo tanto la descripción de las ondas distorsionadas para las partículas en el continuo dependan del centro de carga elegido. A modo de ejemplo, en la Figura 3.26 se presentan las primeras ondas parciales, soluciones de este potencial, para un electrón emitido del orbital  $9b$  de la conformación  $C_2$  del THF con energía de  $10$  eV, considerando ambos centros de carga, junto con las ondas Coulombianas para  $Z_t = +1$ . Allí, se observa que, al igual que para el blanco  $H_2O$ , el potencial promediado esféricamente sólo modifica las primeras ondas parciales de la función de onda de la partícula en el continuo, respecto de considerar un único centro de carga  $Z_t = +1$ . En este caso, las diferencias se vuelven despreciables para  $l \geq 5$ . Sin embargo, para valores de  $l$  pequeños, es evidente que considerar el centro de carga en el oxígeno o en el centro de masa no da lo mismo.

En este contexto, es necesario definirse por uno u otro centro de carga. Para ello, se hizo un repaso de la bibliografía de procesos de simple ionización de moléculas por impacto de

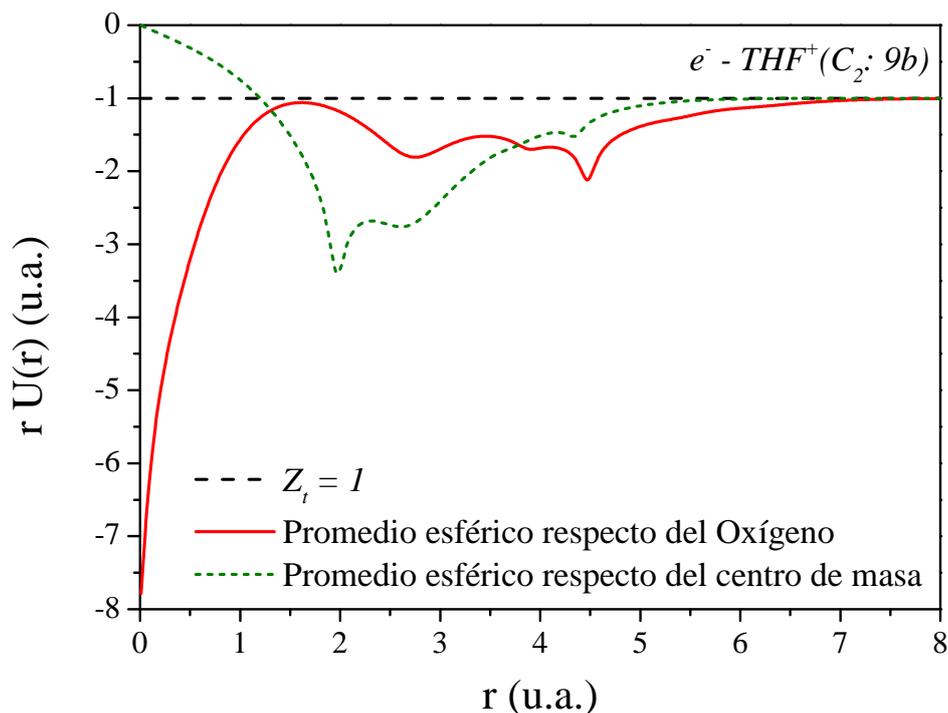


Figura 3.25: Aproximaciones al potencial del ion residual  $\text{THF}^+$  para un electrón emitido del orbital  $9b$  de la conformación  $C_2$ .

electrones. En primer lugar, Al-Hagan y colaboradores, en 2008, examinaron el comportamiento de la TDCS en el plano perpendicular para blancos atómicos y moleculares [97]. En ese trabajo, y bajo métodos de onda distorsionada, se predijo que esta estructura debe exhibir máximos simétricos alrededor de los intervalos  $\phi_2 = 60 - 90^\circ$  y  $\phi_2 = 270 - 300^\circ$  para átomos y moléculas pequeñas. Adicionalmente, se predijo que aquellas moléculas que no posean átomos en el centro de masa (por ejemplo, moléculas diatómicas) deberían exhibir un mínimo en la región de recoil, para  $\phi_2 = 180^\circ$ , mientras que los blancos moleculares que cuenten con un núcleo cerca del centro de masa, deberían exhibir un máximo en esta dirección. Estas predicciones se fundamentaron realizando cálculos para el blanco  $\text{H}_2$ , reduciendo su distancia internuclear hasta cero, y observando que el mínimo exhibido por la molécula para  $\phi_2 = 180^\circ$  se transformaba en un máximo, como el exhibido para el blanco de He. Además, fueron verificadas experimentalmente para las moléculas de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  y, cabe destacar, que los resultados obtenidos en esta tesis para la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , presentados en las Figuras 3.8, 3.15 y 3.16, están de acuerdo con dichas predicciones.

En los años siguientes, distintas observaciones experimentales para otros blancos moleculares, confirmaron estas hipótesis. Por citar dos ejemplos, Ren y colaboradores obtuvieron un máximo para la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  en 2017 [28] y, en 2018, analizando el blanco  $\text{CO}_2$ , Hossen y colaboradores observaron que las estructuras experimentales también presentaban un máximo en esta dirección de emisión [116]. Sin embargo, para el caso particular de la molécula de THF, en 2020 y 2021, para energías de impacto de  $91 \text{ eV}$  y  $65 \text{ eV}$ ,

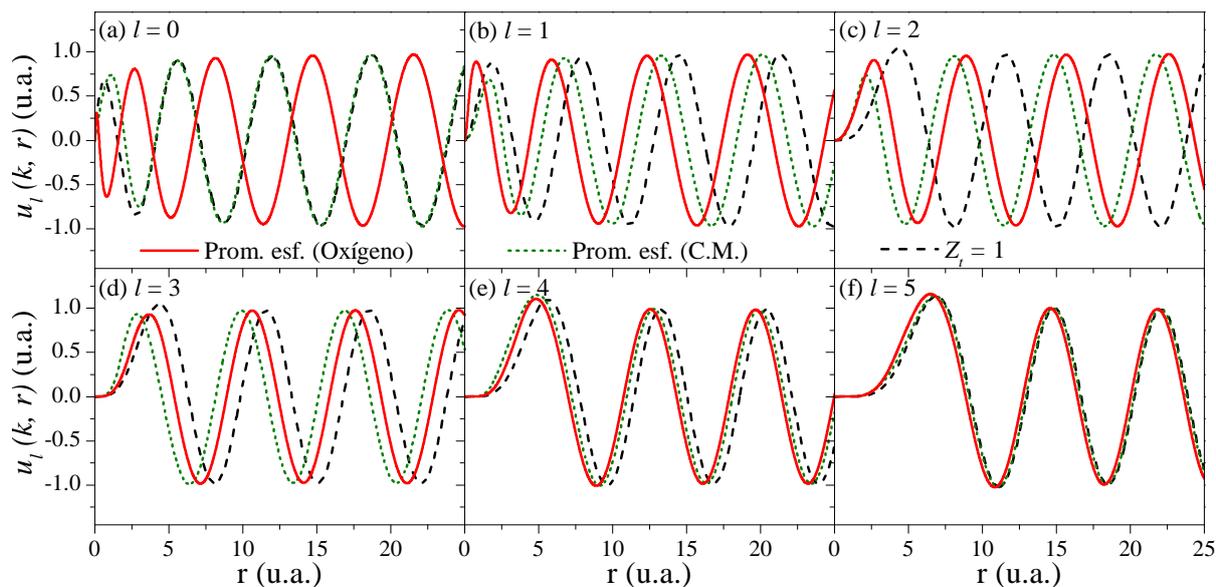


Figura 3.26: Ondas parciales, soluciones del potencial con carga  $Z_t = 1$  (línea discontinua), y promediado esféricamente, respecto del átomo de oxígeno (línea sólida) y respecto del centro de masa (línea punteada) para un electrón en el continuo del ion  $THF^+$ , emitido del orbital  $9b$  de la conformación  $C_2$ , con una energía de  $10 eV$ .

respectivamente, se observó una estructura experimental plana, sin evidenciar un mínimo en dicha dirección [29, 30]. Además, considerando una energía de  $250 eV$ , Xue y colaboradores obtuvieron un máximo bien definido en la dirección de emisión  $\phi_2 = 180^\circ$  en el plano perpendicular [31]. Esto parece indicar que la molécula de THF se comporta de manera distinta, por más que no tenga un núcleo en el centro de masa. Por otro lado, en la Figura 3.24, bajo el modelo CDW-EIS, se predice este máximo, el cual se ve favorecido al considerar al oxígeno como centro de carga.

Por otra parte, y con el fin de apoyar esta decisión, se realizó un cálculo adicional con el software GAMESS, retirando un electrón de la conformación  $C_2$  de la molécula de THF, mediante el procedimiento Hartree–Fock Restringido de capa abierta (ROHF), y fijando las posiciones de los átomos a las obtenidas para el THF neutro. De esta forma, se obtuvo la población atómica de Mulliken para el orbital de valencia, ocupado en este caso con un sólo electrón. La misma, indicó una probabilidad de 91 % de encontrar a dicho electrón cerca del átomo de oxígeno y menor al 1 % de encontrarlo cercano a los demás átomos. Además, las poblaciones de Mulliken correspondientes al blanco neutro, arrojaron una probabilidad mayor al 60 % de encontrar ambos electrones cercanos al oxígeno y menor al 7 % para el resto de átomos. Esta información sirve como indicio de que el electrón emitido de la molécula de THF haya salido con mayor probabilidad del átomo de oxígeno, y por lo tanto, la carga asintótica  $Z_t = +1$  del ion remanente, tenga origen en dicho átomo. En el Apéndice C se pueden encontrar los detalles de estos cálculos, junto con las poblaciones de Mulliken obtenidas.

Siguiendo este criterio, apoyados en la bibliografía y en las poblaciones atómicas de

Mulliken obtenidas, se tomó la decisión de elegir al átomo de oxígeno como centro de carga del estado final para calcular las estructuras de TDCS que se presentan en la siguiente sección.

### 3.3.4. TDCS a una energía de impacto de 250 eV

Para finalizar con el estudio de modelos monocéntricos aplicados a procesos de colisión (e, 2e), se consideró la ionización del blanco molecular THF por impacto de electrones a una energía de 250 eV, la cual es bastante más alta que las consideradas para el caso del blanco H<sub>2</sub>O. Su elección tiene que ver con que la amplitud de transición de intercambio es despreciable a esta energía y, por lo tanto, el tiempo de cómputo para obtener una TDCS se reduce a la mitad. En la Figura 3.27 se presentan las TDCSs obtenidas a través de los modelos CDW-EIS y SADW-EIS, las cuales se contrastan con datos experimentales que representan emisión del orbital 9*b* de la conformación *C*<sub>2</sub> y del orbital 12*a*' de la conformación *C*<sub>s</sub>, en una proporción 80% : 20% [31] y, al igual que para H<sub>2</sub>O, con resultados teóricos obtenidos a través de los modelos M3DW y MCTDW, los cuales fueron descriptos anteriormente. Como los datos experimentales son relativos, un factor común fue utilizado para normalizar el experimento y las curvas teóricas a nuestros resultados. Las condiciones cinemáticas finales analizadas son  $E_2 = 10, 15$  eV para la energía del electrón emitido y  $\theta_1 = -10^\circ$  para el ángulo de scattering del proyectil. La cantidad de ondas parciales, soluciones del potencial promediado esféricamente, necesarias para calcular la función de onda final del modelo SADW-EIS fueron  $L = 8$  para el electrón emitido y  $L = 30$  para el proyectil, para las dos energías de emisión consideradas.

En primer lugar, comenzando por analizar emisión en el plano coplanar (Figs. 3.27(a) y 3.27(d)) se observa que los datos experimentales no logran definir bien las estructuras binaria y de recoil, sobre todo para una energía de emisión de 10 eV. Por otro lado, pareciera manifestarse un mínimo en la dirección del momento transferido, el cual es característico de orbitales tipo *p*, ya observado en H<sub>2</sub>O para un ángulo  $\theta_{\mathbf{q}} > 45^\circ$ . En este caso dicho ángulo es de aproximadamente  $70^\circ$ . Se observa, además, que los modelos CDW-EIS y SADW-EIS predicen un estructura binaria de dos picos, reproduciendo dicho mínimo. En particular, las contribuciones al orbital molecular 9*b* de la conformación *C*<sub>2</sub> provienen de orbitales atómicos tipo *p*, en su mayoría. Sin embargo, esta estructura pareciera no corresponderse con el experimento, el cual exhibe varios máximos, los cuales se aplanan cuando se aumenta la energía del electrón emitido de 10 a 15 eV. En cuanto a la estructura de recoil, se observa que el modelo SADW-EIS mejora la descripción de la altura relativa, respecto de la región binaria, principalmente para 10 eV. Además, el modelo CDW-EIS predice un único máximo alrededor de la dirección opuesta al momento transferido, mientras que la aproximación SADW-EIS sugiere una estructura de pequeños máximos locales, con magnitud decreciente a medida que se aumenta el ángulo de emisión

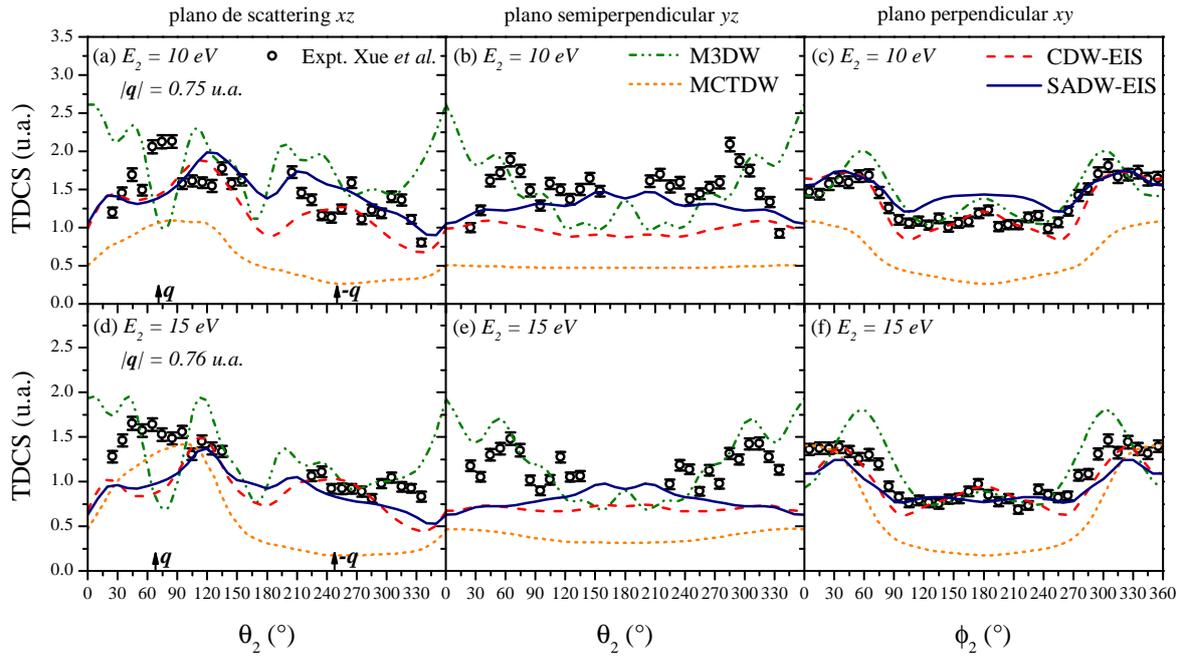


Figura 3.27: Secciones eficaces triplemente diferenciales del proceso de ionización de la molécula de THF por impacto de electrones con una energía incidente de  $250\text{ eV}$  en función del ángulo del electrón emitido en el plano de scattering  $xz$  (columna izquierda), plano semiperpendicular  $yz$  (columna central) y plano perpendicular  $xy$  (columna derecha), para una energía de emisión de  $10\text{ eV}$  (fila superior) y  $15\text{ eV}$  (fila inferior), y un ángulo de scattering del proyectil de  $-10^\circ$ .

del electrón activo. Esta estructura, pareciera corresponderse mejor con el experimento.

De la comparación con los otros modelos teóricos, se observa que el M3DW predice una estructura oscilatoria en todo el rango angular, reproduciendo correctamente la altura relativa entre las regiones binaria y de recoil, aunque exhibiendo un máximo en la dirección de salida del proyectil, donde es esperable que la interacción post-colisional con el electrón emitido reduzca la probabilidad de emisión en esta dirección. Además, el mínimo predicho por este modelo en la dirección del momento transferido es mucho más profundo que el exhibido por el experimento. Por otra parte, el modelo MCTDW predice una estructura binaria bastante ancha, la cual parece describir mejor el experimento para  $15\text{ eV}$ , pero sin exhibir estructura de recoil para ninguna de las energías de emisión analizadas, lo que resulta sorprendente para un modelo multicéntrico.

En segundo lugar, se considera emisión en el plano semiperpendicular (Figs. 3.27(b) y 3.27(e)), donde se observa que la simetría requerida por la sección eficaz respecto de  $\theta_2 = 180^\circ$  es cumplida tanto por el experimento como por las teorías. Se observan dos máximos simétricos alrededor de  $\theta_2 = 60^\circ$  y  $\theta_2 = 300^\circ$ , los cuales no logran ser reproducidos por los modelos CDW-EIS y SADW-EIS. La estructura que predice el primero es plana en todo el rango angular, mientras que el segundo describe correctamente la sucesión de pequeños máximos exhibida por el experimento entre  $\theta_2 = 90^\circ$  y  $\theta_2 = 270^\circ$ , principalmente a

10 eV. Comparando con las demás teorías, se observa que el modelo M3DW reproduce correctamente los máximos binarios, pero vuelve a mostrar problemas cerca de  $\theta_2 = 0^\circ$ , al igual que para el plano coplanar. Por otro lado, el método MCTDW no muestra estructura alguna en todo el rango angular del plano semiperpendicular.

Finalmente, considerando emisión en el plano perpendicular (Figs. 3.27(c) y 3.27(f)), se observa nuevamente la simetría alrededor de  $\phi_2 = 180^\circ$ , cumplida por el experimento y las teorías. Los datos experimentales muestran una estructura de tres picos, con un pequeño máximo en  $\phi_2 = 180^\circ$ , correspondiente a la región de recoil, y dos máximos binarios cerca de  $\phi_2 = 60^\circ$  y  $\phi_2 = 300^\circ$  para 10 eV, los cuales se vuelven más anchos para 15 eV. Se observa que los modelos CDW-EIS y SADW-EIS reproducen correctamente las estructuras experimentales, pero que este último falla en describir la altura relativa entre las regiones binarias y de recoil, como sucedía para el blanco H<sub>2</sub>O. Nuevamente, el momento transferido por el proyectil es menor que el momento final del electrón emitido, por lo que esto puede atribuirse a una sobreestimación de la interacción con el ion residual. En cuanto al resto de las teorías, se evidencia que el modelo M3DW predice una estructura de tres picos, pero con alturas relativas incorrectas, mientras que el MCTDW describe un leve pico binario, pero nuevamente no predice estructura de recoil.

En definitiva, los resultados obtenidos para la simple ionización de THF por impacto de electrones y a una energía de impacto de 250 eV muestran que no hay ningún modelo teórico que pueda describir de manera satisfactoria los datos experimentales en los tres planos de emisión. En lo que respecta a los modelos monocéntricos presentados en este capítulo, se puede observar que promediar esféricamente el potencial anisotrópico en el estado final, como lo hace el SADW-EIS, mejora la descripción respecto de considerar un único centro de carga  $Z_t = 1$  para emisión en los planos coplanar y semiperpendicular, pero no así en el plano perpendicular, donde al igual que en el caso de H<sub>2</sub>O, el modelo CDW-EIS sigue siendo la mejor aproximación para describir este tipo de procesos en las condiciones cinemáticas analizadas.

### 3.4. Conclusiones

En este capítulo se presentaron dos aproximaciones monocéntricas a la descripción del estado final de un proceso de colisión (e,2e). La primera, conocida como CDW-EIS, considera al ion molecular como un único centro de carga  $Z_t = 1$ , mientras que la segunda, llamada SADW-EIS, promedia esféricamente la interacción anisotrópica con el ion residual.

En primer lugar, al aplicar el modelo CDW-EIS para la simple ionización de H<sub>2</sub>O por impacto de electrones a una energía de 81 eV, se obtuvo un buen acuerdo general con los datos experimentales. En comparación con otros modelos teóricos, esto sugiere que la incorporación de los efectos Coulombianos de largo alcance en el estado inicial a través de

fases eikoniales con el electrón activo y el ion, por separado, resulta más representativo del proceso de colisión, respecto de considerar una interacción con el blanco neutro. Además, para esta energía de impacto, los efectos multicéntricos propios de un blanco molecular, parecieran no ser determinantes a la hora de describir este proceso.

Por otra parte, realizando cálculos por impacto de positrones a través del modelo CDW-EIS, se observaron grandes diferencias en las estructuras de las TDCSs, respecto de considerar proyectiles electrones. Éstas se atribuyeron principalmente a la interacción post-colisional (PCI), la cual es tenida en cuenta explícitamente en los modelos aquí presentados, y que resulta muy importante cuando el momento relativo entre las partículas en el continuo es pequeño.

En segundo lugar, para una energía de impacto de  $65 \text{ eV}$  se aplicaron los modelos CDW-EIS y SADW-EIS para el mismo proceso de colisión por impacto de electrones. Se observó que éstos reproducen correctamente la estructura binaria experimental, pero no logran brindar una buena predicción de la estructura de recoil, principalmente cuando se aumenta el momento transferido. Por otra parte, a diferencia de la aproximación CDW-EIS, el modelo SADW-EIS falla en predecir la altura relativa entre los picos de recoil y binario en el plano de emisión perpendicular, lo que puede atribuirse a una sobreestimación de la interacción de las partículas en el continuo con el ion residual. En contraste, las estructuras experimentales de recoil, en el plano coplanar, son bien reproducidas por el método multicéntrico MCTDW, lo que sugiere que a menores energías de impacto la anisotropía del blanco molecular resulta más determinante.

Con el fin de explorar en profundidad las limitaciones de los modelos monocéntricos, se estudió la simple ionización de la molécula de THF por impacto de electrones. En este sentido, se encontraron diversas dificultades a la hora de aplicar estos modelos a blancos más complejos. Por un lado, al no poder describir los orbitales moleculares respecto de un único centro, la comparación con datos experimentales requirió de un promedio numérico sobre todas las orientaciones, el cual incrementa enormemente el tiempo de cómputo. Por otro lado, al no poder aproximar el centro de masa de la molécula a uno de sus núcleos, se encontraron diferencias en las secciones eficaces con respecto a dónde ubicar el centro de carga del estado final, el cual puede variar en función del blanco estudiado. Finalmente, las TDCSs a una energía de impacto de  $250 \text{ eV}$  mostraron que ningún modelo teórico está en perfecto acuerdo con los datos experimentales. El modelo SADW-EIS mejora un poco la descripción respecto del CDW-EIS, pero sin poder dar una buena predicción de las estructuras binarias.

Estas conclusiones, sugieren la necesidad de contar con un modelo multicéntrico de la interacción de las partículas en el continuo con el ion remanente, particularmente para bajas energías de impacto sobre blancos simples como la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , y en general, para blancos moleculares complejos como el THF. Se espera que un modelo de estas características permita salvar las dificultades aquí encontradas y pueda ser generalizado

a cualquier blanco molecular.

# Capítulo 4

## Descripción Multicéntrica de la Simple Ionización de $H_2$

Los modelos teóricos monocéntricos presentan limitaciones a la hora de describir procesos de colisión ( $e, 2e$ ) sobre blancos moleculares, principalmente cuando éstos se vuelven más complejos. Tanto el número de átomos involucrados como su distribución espacial conlleva a que dichas moléculas no sean descritas correctamente, y que su influencia en la estructura de las secciones eficaces sea cada vez más grande, sobre todo cuando se aumenta el momento transferido del proyectil al blanco, como fue visto en el capítulo anterior.

En este sentido, existen dos posibles caminos que involucran distintos grados de dificultad: incrementar la información del blanco en los modelos perturbativos para que las funciones de onda distorsionadas que describen la interacción de las partículas en el continuo con el ion remanente sean soluciones de potenciales multicéntricos, o recurrir a tratamientos numéricamente intensivos, algunos de los cuales resuelven la ecuación de Schrödinger en función del tiempo y de forma exacta.

Actualmente, estos últimos son capaces de reproducir con gran precisión secciones eficaces experimentales en diferentes condiciones cinemáticas para átomos simples como H y He [49, 50, 117] y, más recientemente, han sido implementados para blancos atómicos más complejos como Si y Kr [118, 119]. Sin embargo, su extensión a blancos moleculares no es trivial [51, 120-122], incluso cuando se simplifica el problema a tratamientos de un electrón [52]. Por otro lado, los métodos perturbativos han logrado explorar un vasto escenario de este tipo de blancos, ya sea mediante variaciones de la DWBA [42, 112] o de la función 3C [44, 45], ya que el costo computacional requerido es mucho menor. No obstante, la inclusión de una descripción multicéntrica de las interacciones con el blanco ha sido introducida en los últimos años, logrando buen acuerdo con el experimento para moléculas simples [96, 123, 124], pero con resultados mixtos para blancos más complejos [31, 125, 126].

En este contexto, resulta necesario contar con una extensión multicéntrica de los mo-

delos monocéntricos presentados en el capítulo anterior. Por ello, en este capítulo, se introducen dos modelos multicéntricos, los cuales, en contraste con los ya estudiados, consideran la naturaleza multicéntrica del ion molecular residual en la función de onda final. Éstos, serán implementados para estudiar la simple ionización de la molécula de  $H_2$  por impacto de electrones a energías de impacto bajas. Esta molécula resulta ser el blanco molecular más simple que se pueda tener, donde quizás las diferencias entre modelos no sean tan significativas, pero el cual sirve como un primer paso para evaluarlos de una forma no tan costosa, antes de atacar moléculas más complejas.

En primer lugar, se introducen los modelos multicéntricos. Luego, se describe el blanco  $H_2$ , indicando el método utilizado para el cálculo de sus orbitales moleculares. Por último, se analizan las secciones eficaces obtenidas mediante éstos métodos, estudiando las diferencias exhibidas con la aproximación CDW-EIS y con otro método numéricamente intensivo, como el Time-Dependent Close-Coupling (TDCC). Además, son contrastados con datos experimentales que logran resolver la orientación molecular para el instante de la colisión. Por esto es que también resulta relevante el blanco elegido, ya que provee una prueba mucho más rigurosa para los modelos teóricos, respecto de aquellos experimentos que se obtienen para orientaciones arbitrarias.

## 4.1. Aproximaciones multicéntricas al estado final

El objetivo de esta sección es presentar las aproximaciones multicéntricas a la interacción entre las partículas en el continuo y el ion remanente. La misma se hará de forma general, de manera que pueda ser aplicada a cualquier tipo de blanco molecular, para luego abordar las implicancias particulares de la molécula de  $H_2$ . Para ello, en primer lugar, es necesario repasar cuál es el estado final de un proceso ( $e$ ,  $2e$ ) y qué potencial describe dicha interacción. El primero, para un blanco aislado de sus alrededores, está dado por la función de onda distorsionada

$$\chi_f^- = \chi^-(\mathbf{k}_1, \mathbf{r}_1) \chi^-(\mathbf{k}_2, \mathbf{r}_2) N^-(\alpha_{12}) {}_1F_1 \left( i\alpha_{12}/\mu_{12}, 1, -i\mu_{12}k_{12}(r_{12} + \hat{\mathbf{k}}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}) \right), \quad (4.1)$$

siendo la función hipergeométrica la encargada de describir la interacción post colisional (PCI) entre las partículas en el continuo.

Las ondas distorsionadas  $\chi^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i)$  son las que describen la interacción que se quiere modelar de forma multicéntrica, ya que son soluciones de la ecuación de Schrödinger

independiente del tiempo, de una partícula en el continuo del potencial anisotrópico

$$\begin{aligned}
 V_{ion}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) &= V^{e-N}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) + V^{e-e}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) \\
 &= \overbrace{\sum_{j=1}^N \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}}} - \overbrace{\sum_{n=1}^{N_{MO}} Z_i N_e \int d^3 \mathbf{r}' \frac{|\varphi_n(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|}}
 \end{aligned} \quad (4.2)$$

el cual fue definido en el capítulo anterior. Para una partícula de carga negativa ( $Z_i = -1$  para un electrón), la primera sumatoria de este potencial corresponde a la interacción atractiva con los  $N$  núcleos de la molécula, mientras que la segunda tiene en cuenta las interacciones repulsivas con los electrones remanentes del ion molecular.

Una primera aproximación multicéntrica, introducida por Joulakian y Chuluunbaatar [125, 127, 128], consiste en quedarse solamente con la primera sumatoria de dicho potencial, para obtener

$$V_{ion}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) \simeq V^{e-N}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{R_{ij}}. \quad (4.3)$$

De esta forma, se retiene la información anisotrópica del ion molecular, pero despreciando la distribución espacial de los electrones ‘pasivos’. Éstos, pueden seguir influyendo en la interacción con las partículas en el continuo, pero sólo apantallando los núcleos, a través de cargas efectivas  $Z_j \rightarrow Z_j^{eff}$ . De hecho, esto es necesario si se quiere describir correctamente la carga asintótica del ion molecular:  $Z_t = \sum_{j=1}^N Z_j^{eff} = +1$ .

En este sentido, las funciones de onda distorsionada  $\chi^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i)$ , se aproximan como un producto de ondas Coulombianas

$$\chi^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i) = \frac{e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_i}}{(2\pi)^{3/2}} \prod_{j=1}^N N^-(\alpha_{ij}) {}_1F_1\left(i\alpha_{ij}, 1, -ik_i(R_{ij} + \hat{\mathbf{k}}_i \cdot \mathbf{R}_{ij})\right), \quad (4.4)$$

donde  $i = 1, 2$  corresponde al proyectil y electrón activo, respectivamente, y el entero  $j$  barre sobre todos los  $N$  núcleos que componen a la molécula. Por lo tanto, el vector  $\mathbf{R}_{ij}$  corresponde a la posición de la partícula  $i$  respecto del centro de carga  $j$  y  $\alpha_{ij} = -Z_j^{eff}/k_i$ . Como es evidente, esta solución puede incluirse en el cálculo de la amplitud de transición de forma directa, a expensas únicamente de mayor tiempo de cómputo, ya que, en contraste con el modelo CDW-EIS, se deben calcular  $N$  funciones hipergeométricas por cada partícula en el continuo, en vez de una. De aquí en adelante, se llamará a este modelo  $N$ -Center Distorted Wave, que junto con el estado inicial eikonal se puede abreviar como NCDW-EIS.

El siguiente paso consiste en no sólo retener la información anisotrópica de la primera sumatoria del potencial (4.2), sino también los términos de repulsión electrónica contenidos en la segunda sumatoria, los cuales proveen información de la distribución

espacial del apantallamiento de los núcleos. Sin embargo, resolver directamente la ecuación de Schrödinger con dicho potencial para obtener la onda distorsionada exacta resulta computacionalmente muy costoso. Por ello, se eligió fitear  $V_{ion}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j)$  a través de la función potencial

$$\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = \sum_{j=1}^N \Phi_j(R_{ij}) = \sum_{j=1}^N -\frac{Z_j^{as} + Z_j^{in} e^{-a_j R_{ij}}}{R_{ij}}. \quad (4.5)$$

Aquí,  $Z_j^{as}$  representa la carga asintótica del átomo  $j$  y  $Z_j^{in}$  es un factor de corrección o carga interna tal que, en las cercanías de dicho átomo, es decir, cuando  $R_{ij} \rightarrow 0$ , los electrones experimenten la carga atómica total  $Z_j$ . Los parámetros  $a_j$  describen el decaimiento de la carga de cada núcleo desde  $Z_j^{as} + Z_j^{in}$  hasta  $Z_j^{as}$ . Nuevamente, se debe imponer la restricción de que se reproduzca la carga asintótica del ion molecular, por lo que  $Z_t = \sum_{j=1}^N Z_j^{as} = +1$ . Este procedimiento de fiteo retiene la máxima información posible de  $V_{ion}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j)$ , y se aplicará al blanco  $H_2$ , luego de describir sus orbitales moleculares.

Como se puede observar en la ecuación (4.5), la función  $\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j)$  es una suma de potenciales radiales  $\Phi_j(R_{ij})$ , cada uno centrado en un átomo distinto. Por lo tanto, las funciones de onda  $\chi^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i)$  se pueden representar de forma aproximada como un producto de ondas distorsionadas  $\chi_j^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{R}_{ij})$ , donde cada una de ellas será solución de un potencial  $\Phi_j(R_{ij})$ . De este modo, se pueden separar en partes radial y angular, respecto a cada centro de la molécula, y la función de onda que describe la interacción de un electrón con el ion molecular queda de la forma

$$\chi^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i) = \prod_{j=1}^N \chi_j^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{R}_{ij}) = \prod_{j=1}^N \left[ \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(2l+1)}{k_i R_{ij}} i^l e^{-i\sigma_{jl}} u_{jl}(k_i, R_{ij}) P_l(\hat{k}_i \cdot \hat{R}_{ij}) \right]. \quad (4.6)$$

Las ondas parciales  $u_{jl}(k_i, R_{ij})$  satisfacen la ecuación de Schrödinger radial con potencial  $\Phi_j(R_{ij})$  y, junto con los corrimientos de fase no Coulombianos  $\delta_{jl}$ , pueden obtenerse a través del código de Salvat [103]. Al igual que para el modelo SADW-EIS, presentado en el capítulo anterior, los corrimientos de fase se vuelven despreciables al aumentar el valor de  $l$ , y, debido al límite asintótico de estos potenciales, las ondas parciales  $u_{jl}(k_i, R_{ij})$  convergen a las ondas parciales Coulombianas  $u_{jl}^{Coul}(k_i, R_{ij})$ , soluciones de la ecuación de Schrödinger radial con potencial  $-Z_j^{as}/R_{ij}$ . Por lo tanto, las ondas distorsionadas  $\chi_j^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{R}_{ij})$  se pueden reescribir como

$$\begin{aligned} \chi_j^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{R}_{ij}) &= C^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{R}_{ij}) + \sum_{l=0}^L \frac{(2l+1)}{k_i R_{ij}} i^l P_l(\hat{k}_i \cdot \hat{R}_{ij}) \\ &\quad \times \left( e^{-i\sigma_{jl}} u_{jl}(k_i, R_{ij}) - e^{-i\sigma_{jl}^{Coul}} u_{jl}^{Coul}(k_i, R_{ij}) \right). \end{aligned} \quad (4.7)$$

De esta forma, para cada onda distorsionada centrada en uno de los átomos de la molécula,

se tienen en cuenta las infinitas ondas parciales de la interacción con dicho átomo, a través de la onda Coulombiana  $C^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{R}_{ij})$  y corrigiendo sólo aquellas ondas parciales cuyo valor de  $l$  sea menor a cierto  $L$ . Este valor se determinó analizando a partir de qué  $l$  los corrimientos de fase no Coulombianos se vuelven despreciables. Esta estrategia, por supuesto, reduce considerablemente el costo computacional a la hora de calcular una amplitud de transición.

Este nuevo modelo multicéntrico se denominará Multi-Center Distorted Wave, el cual junto con el estado inicial eikonal se puede abreviar como MCDW-EIS. El mismo, representa un paso importante en la descripción de procesos de ionización de blancos multicéntricos ya que se puede aplicar a cualquier molécula, teniendo en cuenta las particularidades de cada caso. A continuación, será utilizado para estudiar la simple ionización de la molécula de  $\text{H}_2$ , junto con la otra aproximación multicéntrica NCDW-EIS y con el modelo monocéntrico CDW-EIS. Para ello, en primer lugar, se describirá el blanco  $\text{H}_2$ , necesario para calcular las funciones de onda y los potenciales aquí presentados.

## 4.2. Descripción del blanco molecular

La molécula de  $\text{H}_2$  es una molécula diatómica con dos átomos de hidrógeno, los cuales aportan un electrón cada uno para formar un único orbital molecular ocupado en su estado fundamental, de simetría  $\sigma_g$ . Al igual que para la molécula de THF, la función de onda correspondiente a este orbital molecular fue obtenida mediante la combinación lineal de orbitales atómicos

$$\varphi_i(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_j) = \sum_{m=1}^{N_{OA}} C_m \varphi'_m(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_j), \quad (4.8)$$

donde  $N_{OA}$  es la cantidad de orbitales atómicos  $\varphi'_m(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_j)$  utilizados, los cuales fueron expandidos en la base 3-21G, y los coeficientes  $C_m$  fueron determinados mediante un cálculo de RHF, realizado con el paquete de química cuántica computacional GAMESS [115]. Cabe destacar que si bien la distancia internuclear de equilibrio del  $\text{H}_2$  es de 1.4 *u.a.*, los datos experimentales con los que se contrastan las secciones eficaces calculadas en este capítulo fueron obtenidos a una distancia internuclear de 1.1 *u.a.* [129, 130]. Por lo tanto, en el archivo de entrada del GAMESS, se fijó la distancia entre los átomos de hidrógeno en 1.1 *u.a.*. En el apéndice C se muestra el proceso utilizado para preparar los cálculos y los resultados del archivo de salida.

La distancia internuclear de 1.1 *u.a.*, obtenida en los experimentos (e, 2e) elegidos para contrastar nuestros modelos y utilizada para el cálculo del autoestado del blanco, no es arbitraria, ya que corresponde al proceso de disociación del estado fundamental de la molécula diatómica  $\text{H}_2$  (Ground State Dissociation (GSD)). Este proceso es prácticamente idéntico al de simple ionización no disociativa, dado que ambos involucran transiciones verticales en la energía de la molécula, sin afectar su distancia internuclear [129, 130].

La diferencia reside en el hecho de que la GSD se da a distancias internucleares más chicas y puebla estados vibracionales del continuo del estado fundamental del ion  $H_2^+$ . Esta transición, da paso a una posterior fragmentación en un átomo de hidrógeno neutro y un protón, los cuales se alejan con energías cinéticas menores a 1 eV. Una de las ventajas de este proceso de ionización es que la orientación molecular para un dado evento puede ser determinada a partir de mediciones de triple coincidencia entre los dos electrones y el protón residual. Esto, brinda una prueba más rigurosa y mucho menos costosa para los modelos teóricos, ya que no es necesario realizar un promedio sobre todas las orientaciones moleculares para poder contrastar con el experimento.

El autovalor de energía obtenido a partir del cálculo numérico fue de -17.6 eV, el cual está en gran acuerdo con el valor experimental para dicha distancia internuclear [129, 130]. La densidad electrónica del orbital molecular  $1\sigma_g$  se presenta en la Figura 4.1. La misma fue calculada tomando el cuadrado del módulo de la Ecuación (4.8). Ésta, presenta un lóbulo bien definido, característico de un orbital tipo  $s$ , el cual muestra una forma elipsoidal centrada en el centro de masa de la molécula.

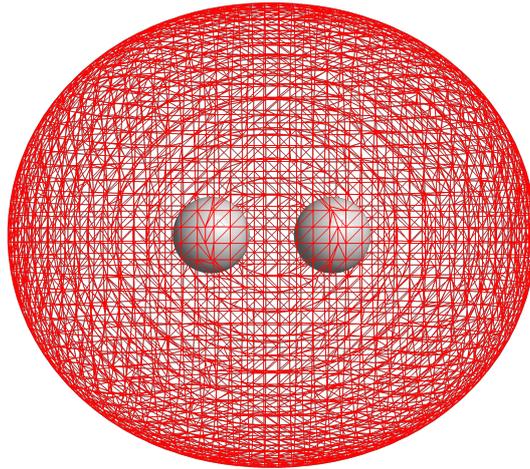


Figura 4.1: Densidad electrónica del orbital molecular  $1\sigma_g$  de la molécula de  $H_2$ .

Una vez obtenido el autoestado del blanco molecular  $H_2$ , es posible calcular el potencial anisotrópico  $V_{ion}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j)$  y fitarlo a través de la función  $\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j)$  descrita en (4.5). Visto que los datos experimentales fueron obtenidos para el proceso de GSD, se fijaron las cargas asintóticas  $Z_1^{as} = +1$  y  $Z_2^{as} = 0$ . Los parámetros obtenidos en el fito se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Parámetros obtenidos del fito del potencial anisotrópico del ion molecular  $H_2^+$ .

$H_{(j)}$	$Z_j^{as}$	$Z_j^{in}$	$a_j$
$H_{(1)}$	1	0.00	1.00
$H_{(2)}$	0	1.00	1.28

Las diferentes aproximaciones al potencial anisotrópico  $V_{ion}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j)$  consideradas en este capítulo se presentan en la Figura 4.2 para un electrón en el continuo del ion molecular  $H_2^+$  alineado con el eje  $z$ . Éstas se grafican en función de la distancia al centro de masa de la molécula, y a lo largo de este eje también para una mejor visualización.

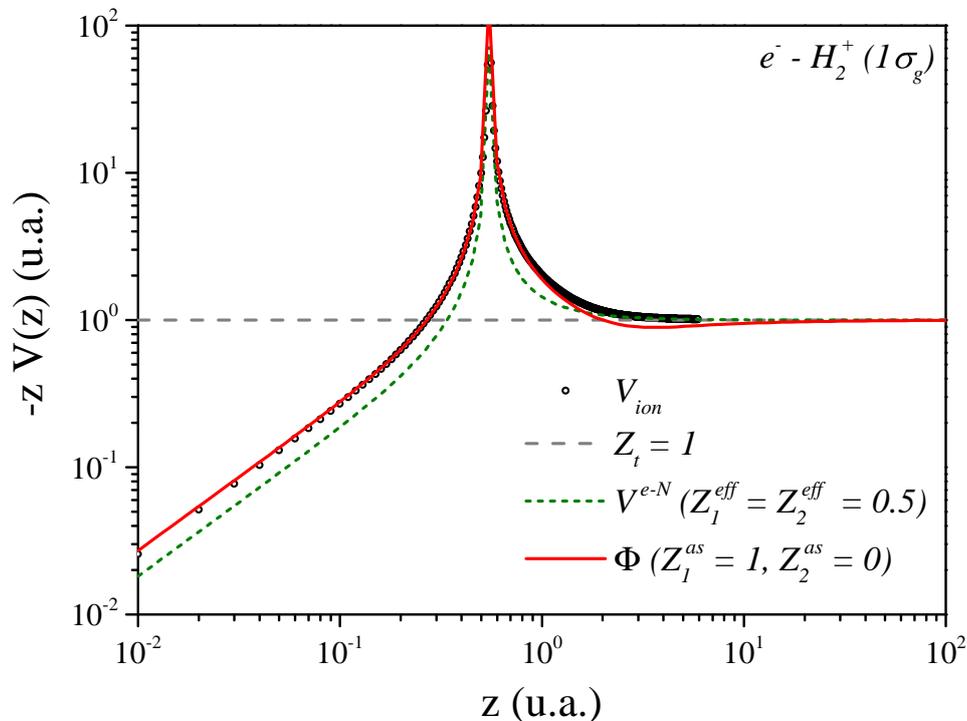


Figura 4.2: Aproximaciones al potencial del ion residual  $H_2^+$  para un electrón emitido del orbital  $1\sigma_g$ , en escala logarítmica.

Con el potencial anisotrópico fiteado, se obtuvieron las ondas parciales  $u_{jl}(k_i, R_{ij})$ , a través del código de Salvat [103]. Es de particular interés analizar cómo aquellas soluciones del potencial radial  $\Phi_2$  se diferencian del caso de una partícula libre, dado que  $Z_2^{as} = 0$ . Esto puede verse en la Figura 4.3, donde se consideró un electrón emitido con energías de 4, 10 y 18 eV. Resulta evidente que la onda  $l = 0$  es la más afectada para estas energías de emisión y que se obtiene una convergencia muy rápida a las ondas parciales correspondientes al caso de una partícula libre.

### 4.3. FDCS a una energía de impacto de 54 eV

Es momento entonces de presentar las FDCSs obtenidas para la simple ionización de moléculas orientadas de  $H_2$  por impacto de electrones. Las mismas son contrastadas con datos experimentales y teóricos reportados por Ren y colaboradores [27] a una energía de impacto baja de 54 eV y para diferentes orientaciones del blanco molecular, tanto para condiciones energéticas de salida simétricas ( $E_1 = E_2 = 18$  eV) como asimétricas ( $E_2 = 10$  eV y  $E_2 = 4$  eV). El ángulo de scattering del proyectil corresponde a  $\theta_1 = -50^\circ$ ,

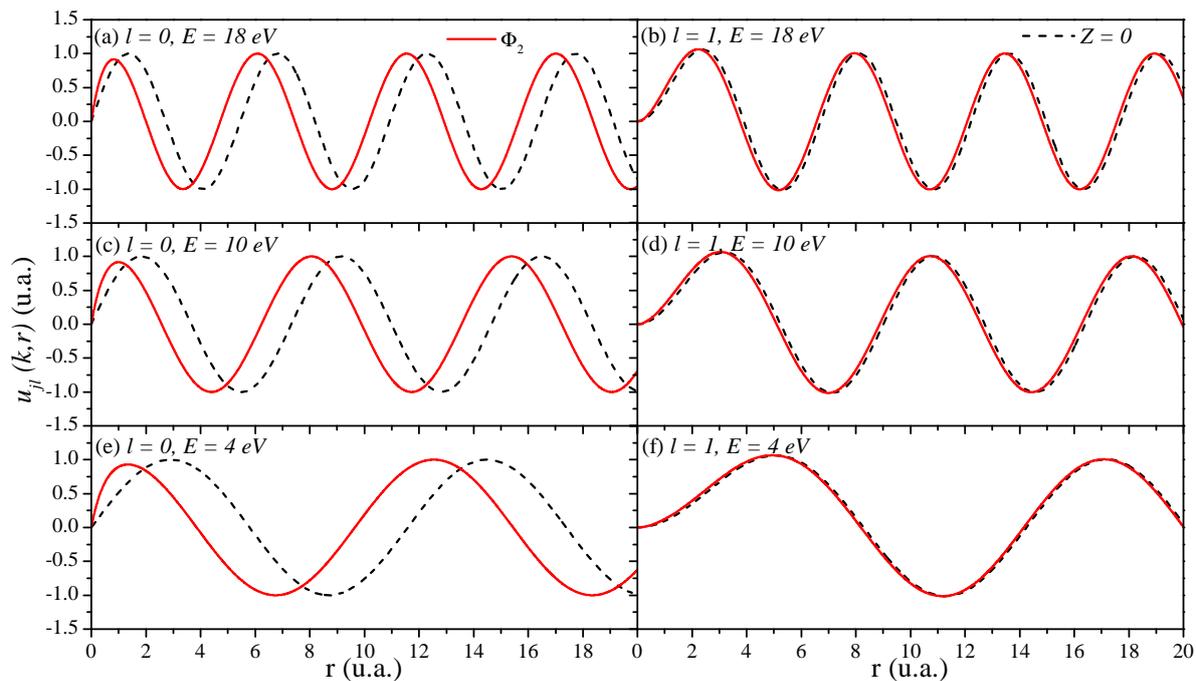


Figura 4.3: Ondas parciales, soluciones del potencial  $\Phi_2$  (línea continua), y de un potencial nulo (línea discontinua) para un electrón en el continuo del ion residual  $H_2^+$ , emitido del orbital  $1\sigma_g$  con energías de 18 eV (panel superior), 10 eV (panel central) y 4 eV (panel inferior).

mientras que el electrón activo es emitido en el plano perpendicular  $xy$ . Dado que los datos son relativos, se aplicó un factor común para normalizarlos a nuestros resultados teóricos.

Todas estos atributos (baja energía de impacto, blancos orientados, emisión en el plano perpendicular y condiciones energéticas simétricas de salida) son determinantes para testear los diferentes modelos teóricos. En este sentido, se realizaron cálculos para tres aproximaciones diferentes del estado final del proceso de colisión, dentro del formalismo CDW-EIS. En primer lugar, se consideró al ion residual como un único centro de carga  $Z_t = 1$ , obteniendo el ya conocido modelo CDW-EIS, el cual se denotará en esta sección como 1C (modelo de 1 centro). En segundo lugar, se utilizó la aproximación  $V^{e-N}$ , la cual incorpora la naturaleza multicéntrica del blanco pero despreciando el término repulsivo del electrón remanente. Por lo tanto, el ion residual es aproximado como dos centros con cargas efectivas  $Z_1^{eff} = +1$  y  $Z_2^{eff} = 0$ , dado que los datos experimentales se restringen al canal GSD. A esta aproximación se la llamará 2C (modelo de dos centros). Por último, se consideró el modelo MCDW-EIS, el cual fitea el potencial anisotrópico mediante la función  $\Phi$ , y que de aquí en adelante, se abreviará como MC (modelo multicéntrico). Cabe aclarar que no se ha reportado experimentalmente la ubicación específica de H y  $H^+$  para una dada orientación molecular, por lo que las curvas teóricas presentadas para los modelos 2C y MC corresponden al promedio de calcular dos FDCSs diferentes con las cargas asintóticas de  $H_{(1)}$  y  $H_{(2)}$  intercambiadas.

Si bien las diferencias entre estos modelos teóricos ya fueron descritas, es importante

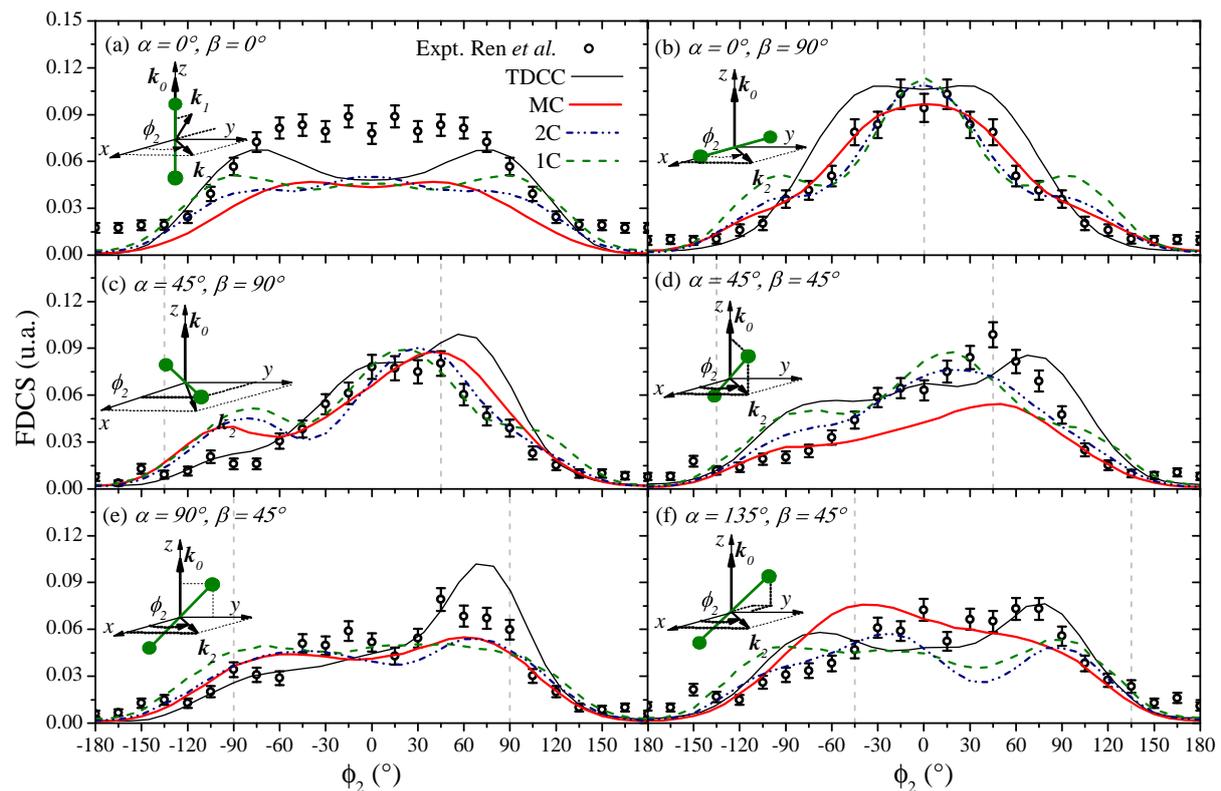


Figura 4.4: Secciones eficaces completamente diferenciales para el proceso de simple ionización de moléculas orientadas de  $\text{H}_2$  para una energía de impacto de 54 eV, condiciones energéticas simétricas de salida ( $E_1 = E_2 = 18 \text{ eV}$ ), un ángulo de scattering del proyectil de  $\theta_1 = -50^\circ$  ( $\mathbf{k}_1$  indicado en (a)) y en función del ángulo de emisión en el plano perpendicular  $xy$  del electrón activo. Las líneas discontinuas verticales indican la dirección de las posiciones de los átomos o sus respectivas proyecciones en el plano  $xy$ . Los datos experimentales y teóricos de la Referencia [27] fueron reescalados a los presentes resultados teóricos.

hacer hincapié en ellas para el caso particular del blanco  $\text{H}_2$ . En primer lugar, cabe aclarar que el modelo 1C ubica el centro de carga del estado final en el centro de masa de la molécula. Luego, si bien el modelo 2C es multicéntrico por definición, al considerar cargas efectivas  $Z_1^{eff} = +1$  y  $Z_2^{eff} = 0$ , sólo se diferencia del 1C por ubicar al centro de carga en uno de los átomos de hidrógeno. Por lo tanto, en ambos modelos, los electrones en el continuo sienten una carga +1 en todo el espacio, pero respecto de distintos puntos. Por último, el modelo MC, al tomar cargas asintóticas  $Z_1^{as} = +1$  y  $Z_2^{as} = 0$  mejora la descripción del modelo 2C en las cercanías del núcleo del hidrógeno neutro, pero asintóticamente se comportan exactamente igual. En definitiva, si bien en teoría se trata de aproximaciones muy diferentes, sus diferencias no son tan grandes para este blanco molecular tan simple cuando se trata de describir el proceso de ionización GSD.

#### 4.3.1. Condiciones energéticas simétricas de salida

En la Figura 4.4 se presentan las FDCS correspondientes a ambos electrones emitidos a una energía de 18 eV para seis orientaciones moleculares diferentes. En los paneles (a) y

(b) el blanco molecular se encuentra alineado con los ejes  $z$  y  $x$ , respectivamente, y, por lo tanto, la sección eficaz requiere que las estructuras sean simétricas alrededor de  $\phi_2 = 0^\circ$ . En ambos casos, los datos experimentales presentan un máximo en esta dirección, el cual corresponde a un electrón emitido a lo largo del eje  $x$ . Esto obedece al hecho de que el momento final del proyectil  $\mathbf{k}_1$  se encuentra en el cuadrante  $(-x)z$  del plano de colisión, indicando que la interacción post-colisional (PCI) favorece la emisión en esta dirección. En el caso del blanco alineado con el eje  $x$  (panel (b)), se observa un pico más angosto, lo que sugiere un mecanismo de enfoque con el eje molecular. No se distinguen diferencias sustanciales entre los modelos aquí presentados para estos dos casos. De la comparación con los resultados de TDCC, calculados por Colgan y Pindzola [27], se evidencia que ninguna teoría presenta un acuerdo perfecto con los datos experimentales, aunque se puede decir que el modelo MC es el que mejor describe su estructura.

En los paneles (c)-(f) de la Figura 4.4 la simetría con respecto al plano  $xz$  se rompe y una gran dependencia con la orientación se observa en los datos experimentales. En primer lugar, en el panel (c) el blanco es rotado  $45^\circ$  alrededor del eje  $z$ , respecto del panel (b), y el máximo experimental exhibe un corrimiento siguiendo esta rotación del eje molecular. Se observa que el modelo MC reproduce correctamente la posición de este pico, mientras que no ocurre lo mismo para los modelos 1C y 2C. Una estructura experimental similar se observa en el panel (d), donde el eje molecular se inclinó  $45^\circ$  respecto del plano  $xy$ , y donde se puede ver que las teorías brindan resultados análogos con un pequeño decaimiento de la magnitud presentado por el modelo MC. Con una rotación adicional del blanco de  $45^\circ$  alrededor del eje  $z$ , en el panel (e) se observa una estructura experimental no tan intuitiva, pero que los modelos teóricos pueden describir con un buen acuerdo general. En el panel (f) se lleva a cabo una última rotación del blanco, en este caso, nuevamente de  $45^\circ$  respecto del eje  $z$ , donde los modelos aquí presentados fallan en describir la estructura experimental. A excepción de este último caso, se observa que el modelo MC reproduce correctamente las posiciones de los picos experimentales, en comparación al resto de las teorías. Sin embargo, es importante recalcar que, en general, ningún modelo logra un acuerdo perfecto con las estructuras exhibidas por el experimento.

Las estructuras asimétricas observadas en las Figuras 4.4(c)-(f), surgen de romper la simetría respecto del plano  $xz$  al rotar el blanco, y se evidencia que la probabilidad de emisión es máxima en la dirección de uno de los átomos de la molécula. Por ello, y en búsqueda de identificar la influencia que puede tener el protón remanente del blanco en los electrones emitidos, en las Figuras 4.5 y 4.6 se analizan estas FDCSs en función del ángulo  $\theta_{12}$  que forman los vectores momento final  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$  de los electrones en el continuo. Allí, se presentan las dos secciones eficaces calculadas para cada orientación utilizando el modelo MC antes de realizar el promedio, es decir, con las cargas asintóticas de  $H_{(1)}$  ( $Z_1^{as}$ ) y  $H_{(2)}$  ( $Z_2^{as}$ ) intercambiadas. Las líneas discontinuas representan el caso donde las cargas asintóticas son  $Z_1^{as} = +1$  y  $Z_2^{as} = 0$ , mientras que las continuas describen el caso

opuesto. Además, se hace la distinción de si el protón remanente se encuentra dentro o fuera del cono de ángulo  $\theta_{12}$  generado por los vectores  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$ , a través de los colores azul y naranja, respectivamente.

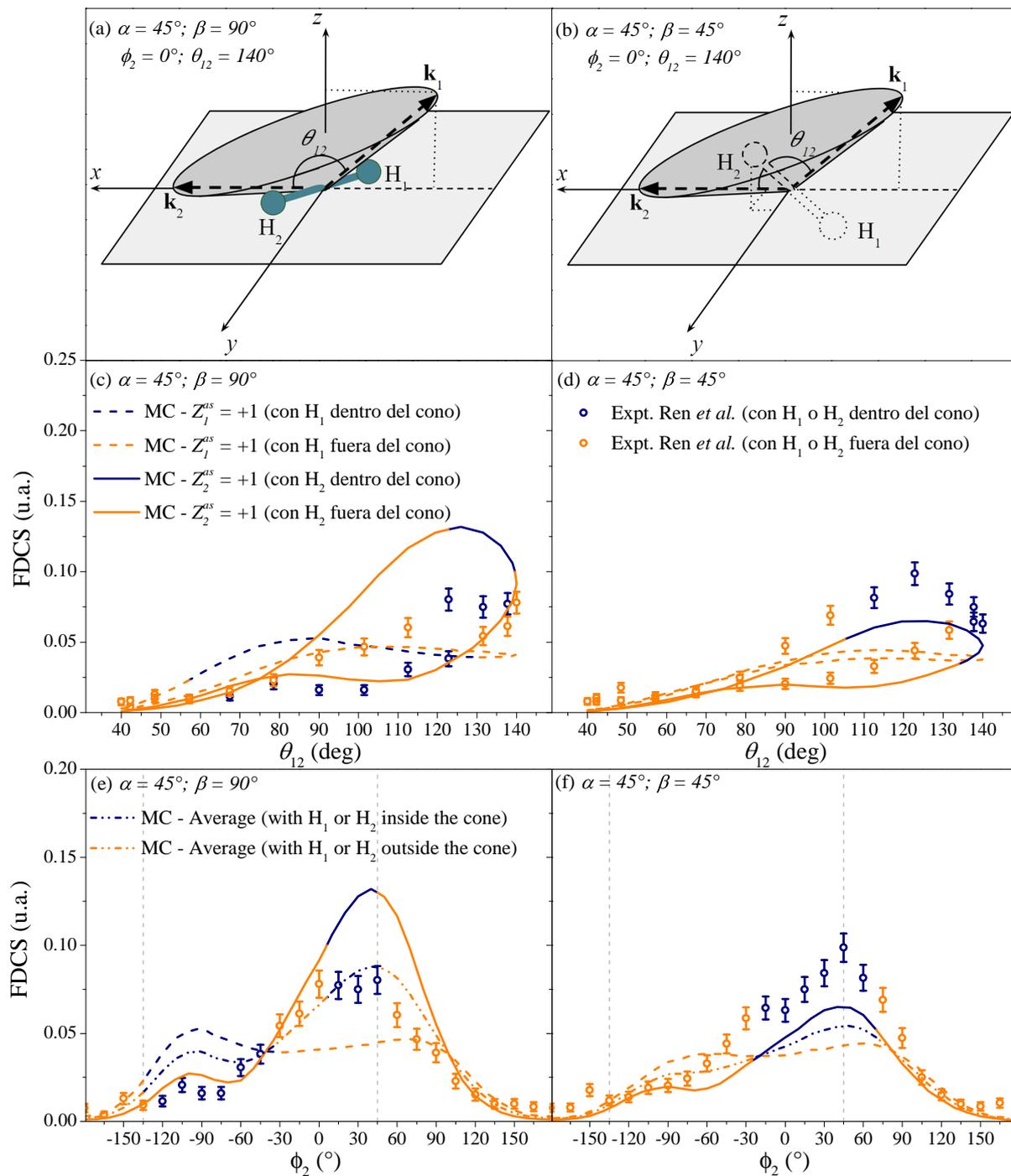


Figura 4.5: Ídem Figura 4.4 para el modelo MC y para las orientaciones moleculares  $(\alpha, \beta) = (45^\circ, 90^\circ)$  (columna izquierda) y  $(\alpha, \beta) = (45^\circ, 45^\circ)$  (columna derecha), en función del ángulo  $\theta_{12}$  entre los vectores  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$  (panel central) y del ángulo de emisión del electrón secundario  $\phi_2$  (panel inferior). En el panel superior se muestra una representación gráfica de estas geometrías de emisión para el caso particular de  $\phi_2 = 0^\circ$  ( $\theta_{12} = 140^\circ$ ).

En la columna izquierda de la Figura 4.5 se analiza la orientación molecular defini-

da por el par de ángulos de Euler  $(\alpha, \beta) = (45^\circ, 90^\circ)$ , la cual que corresponde al caso presentado en la Figura 4.4(c), donde los átomos del blanco se encuentran en el plano perpendicular  $xy$  formando un ángulo de  $45^\circ$  con el eje  $x$ . En el panel (a), se muestra una representación gráfica para el caso puntual de emisión en la dirección  $\phi_2 = 0^\circ$ , junto con el cono generado por los vectores momento  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$ , con los que los electrones se alejan del blanco. A medida que la dirección  $\mathbf{k}_2$  rota en el plano  $xy$ , este cono cambia su geometría y se pueden encontrar intervalos de  $\phi_2$  para los cuales los átomos  $H_{(1)}$  o  $H_{(2)}$  caen dentro del mismo. El menor valor de  $\theta_{12} = 40^\circ$  en el panel (c) corresponde al valor más bajo de  $\phi_2 = -180^\circ$  en el panel (e). Por lo tanto, aumentar  $\theta_{12}$  equivale a aumentar  $\phi_2$ , hasta que el primero alcanza su valor máximo en  $\theta_{12} = 140^\circ$ , el cual corresponde a  $\phi_2 = 0^\circ$ . Luego, siguiendo las curvas en el panel (c),  $\theta_{12}$  comienza a decrecer hasta llegar nuevamente a su valor mínimo  $\theta_{12} = 40^\circ$ , lo que es equivalente a aumentar  $\phi_2$  de  $0^\circ$  a  $180^\circ$  en el panel (e).

Del análisis de los gráficos de las Figuras 4.5(c) y 4.5(e) se observa que la diferencia de magnitud que exhibe una curva para un mismo valor de  $\theta_{12}$  en el panel (c) responde a la asimetría exhibida por la FDCS en función de  $\phi_2$  en el panel (e). Cuando el átomo  $H_{(1)}$  es neutro (curva continua), se observa que la FDCS incrementa su magnitud cuando  $\theta_{12}$  va de  $40^\circ$  a  $140^\circ$ , lo que corresponde a la primera mitad de la curva del panel (e). Es interesante ver que  $H_{(2)}$ , en este caso el protón, cae dentro del cono generado por  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$  en el intervalo  $\phi_2 \in (6^\circ, 45^\circ)$ . Estos resultados sugieren que esta geometría de emisión es la responsable del pico presentado por la línea continua y la amplia apertura de la curva en el panel (c). Por otro lado, cuando la carga asintótica  $+1$  corresponde al átomo  $H_{(1)}$  (línea discontinua), esta apertura es casi despreciable, ya que  $H_{(1)}$  cae dentro del cono para el intervalo  $\phi_2 \in (-135^\circ, -35^\circ)$ , que corresponde a valores de  $\theta_{12}$  mucho más chicos que en el caso anterior, indicando que los electrones en el continuo son emitidos en direcciones más cercanas. Por lo tanto, la probabilidad de emisión en esta región se ve desfavorecida por la PCI, y en consecuencia, se observa una estructura mucho más ancha en el panel (e), sin evidenciar un máximo en la dirección de  $H_{(1)}$ . Esta representación provee un indicio de por qué, luego de promediar ambas FDCSs, el máximo exhibe un corrimiento hacia mayores valores de  $\phi_2$  cuando la molécula es rotada  $45^\circ$  desde el panel (b) al panel (c) de la Figura 4.4, y se ubica en la dirección del átomo  $H_{(2)}$ , en acuerdo con el experimento.

En la columna derecha de la Figura 4.5, la orientación del blanco está definida por el par de ángulos de Euler  $(\alpha, \beta) = (45^\circ, 45^\circ)$  y los resultados son muy similares a los exhibidos para la orientación anterior, aunque en este caso  $H_{(1)}$  nunca cae dentro del cono definido por  $\theta_{12}$ . Por ello, en el panel (f) se observa que ambas FDCSs, con las cargas asintóticas  $Z_1^{as}$  y  $Z_2^{as}$  intercambiadas, muestran un máximo alrededor de la proyección de  $H_{(2)}$  en el plano  $xy$  y que la contribución de considerar a  $H_{(2)}$  como el protón remanente pareciera ser dominante, en comparación con los datos experimentales.

Para las dos orientaciones presentadas en la Figura 4.5, Ren y colaboradores [27] asumieron que la emisión hacia valores negativos de  $\phi_2$  era reprimida por la PCI y los

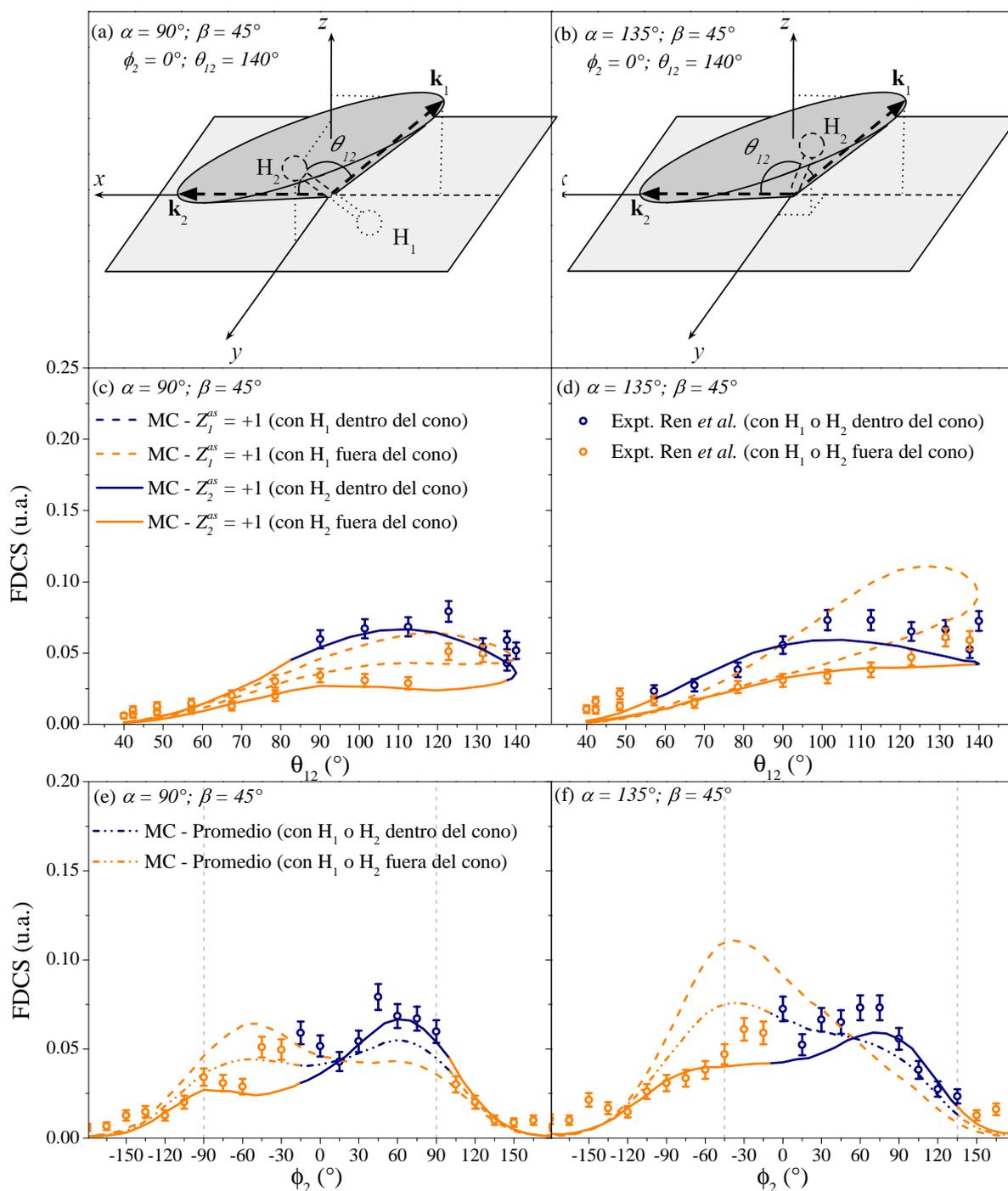


Figura 4.6: Ídem Figura 4.5 para las orientaciones moleculares  $(\alpha, \beta) = (90^\circ, 45^\circ)$  (columna izquierda) y  $(\alpha, \beta) = (135^\circ, 45^\circ)$  (columna derecha).

resultados aquí presentados refuerzan esta hipótesis. Sin embargo, para el caso presentado en la columna izquierda de la Figura 4.6, donde el blanco se encuentra contenido en el plano  $yz$ , esperaban que la emisión electrónica en las direcciones de las proyecciones de los átomos  $H_{(1)}$  y  $H_{(2)}$  en el plano  $xy$  ( $\phi_2 = \pm 90^\circ$ ) sea equivalente, al experimentar la misma PCI, pero no fue el caso. Como se puede ver en la Figura 4.6(c), la apertura exhibida por una curva para un mismo valor de  $\theta_{12}$  sigue siendo significativa, por lo que la estructura

que presenta la FDCS en el panel (e) no es simétrica. Se observa también que para la curva continua, esta apertura es mayor que para la discontinua, ya que el átomo  $H_{(2)}$  cae dentro del cono definido por  $\theta_{12}$  para valores grandes de este ángulo. Además,  $H_{(1)}$  nunca cae dentro del cono, por lo que la diferencia de magnitud presentada por la curva discontinua es menor. Este análisis sugiere que la emisión hacia valores positivos de  $\phi_2$  se ve favorecida por el efecto de la PCI, el cual se ve afectado por la orientación de los átomos del blanco, al igual que para los casos presentados en la Figura 4.5.

Finalmente, en la columna derecha de la Figura 4.6 se analiza la orientación molecular  $(\alpha, \beta) = (135^\circ, 45^\circ)$ , correspondiente a la Figura 4.4(f). En este caso, la emisión hacia valores positivos de  $\phi_2$  sigue siendo preferencial. Sin embargo, la asimetría exhibida por la FDCS se reduce debido a que el átomo  $H_{(2)}$  se encuentra muy cercano a la dirección del momento  $\mathbf{k}_1$ . Consecuentemente, la influencia de  $H_{(2)}$  cuando cae dentro del cono de ángulo  $\theta_{12}$  no es suficiente para incrementar la magnitud de la FDCS para valores positivos de  $\phi_2$ , dado que los electrones en el continuo son emitidos en direcciones muy cercanas, en comparación con los casos anteriores. Puede verse en el panel (d) que la apertura de la curva continua es mucho menor que para el caso de considerar a  $H_{(1)}$  como el protón. Por lo tanto, luego de realizar el promedio, el modelo MC predice un máximo en la dirección de la proyección de  $H_{(1)}$  en el plano  $xy$ , en desacuerdo con el experimento.

Este último análisis sobre el desacuerdo entre la predicción del modelo MC y la estructura experimental de la FDCS para la orientación molecular  $(\alpha, \beta) = (135^\circ, 45^\circ)$ , lleva a preguntarse si realizar un promedio luego de considerar los casos con las cargas asintóticas intercambiadas es el procedimiento correcto a seguir. Principalmente, porque, en este caso, el átomo  $H_{(2)}$  se encuentra en la posición más cercana a la dirección del momento  $\mathbf{k}_1$  y, por lo tanto, es esperable que los eventos de ionización sean más probables cuando éste átomo salga de la zona de colisión como el protón, haciendo que la curva continua sea dominante. Sin embargo, es una pregunta que queda sin responder, ya que como fue mencionado, la orientación relativa de los fragmentos  $H^+$  y  $H$  para cada evento de ionización no ha sido reportada.

### 4.3.2. Condiciones energéticas asimétricas de salida

Por último, se analiza una orientación adicional del blanco molecular, considerando distintas energías de salida para el electrón activo. En la Figura 4.7 se presentan los resultados de FDCSs obtenidos con las tres aproximaciones descritas anteriormente y se contrastan con datos experimentales y la teoría TDCC considerando al blanco alineado a lo largo del eje  $y$  para una energía de emisión del electrón secundario de 4, 10 y 18 eV. En el panel (a) para una energía de emisión  $E_1 = E_2 = 18$  eV, se observa que la estructura experimental presenta tres picos bien definidos. El primero, yace a lo largo del eje  $x$  ( $\phi_2 = 0^\circ$ ) y pareciera ser resultado de la PCI, al igual que en los casos donde la molécula

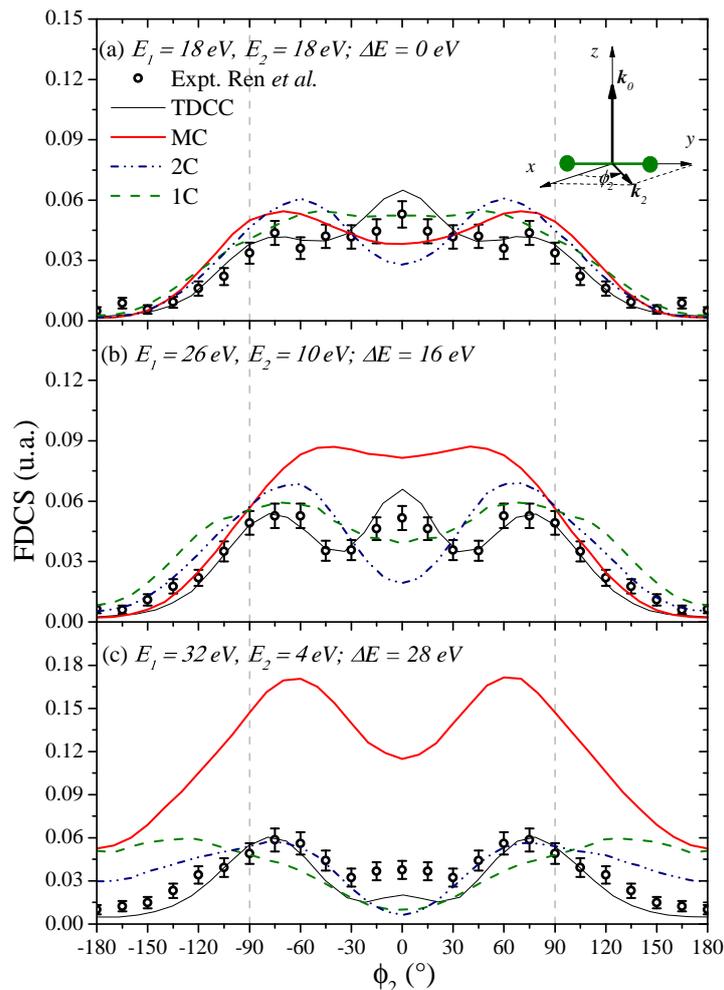


Figura 4.7: Ídem Figura 4.4 para el blanco molecular alineado a lo largo del eje  $y$ , orientación definida por el par de ángulos de Euler  $(\alpha, \beta) = (90^\circ, 90^\circ)$ , y para una diferencia en las energías de emisión de los electrones en el continuo de (a) 0 eV, (b) 16 eV y (c) 28 eV.

se encontraba alineada en los ejes  $z$  y  $x$  en las Figuras 4.4(a) y 4.4(b), respectivamente. Los otros dos máximos observados en las direcciones  $\phi_2 = \pm 75^\circ$ , prácticamente a lo largo del eje molecular, indican nuevamente una gran dependencia con la orientación. Mientras que los resultados de la TDCC describen correctamente la estructura de tres picos, se observa que los modelos teóricos aquí presentados sólo predicen dos máximos, los cuales están en buen acuerdo con el experimento, y fallan en reproducir la emisión a lo largo del eje  $x$ . La subestimación de la estructura experimental central puede provenir del hecho que las funciones de onda utilizadas desprecian la correlación dinámica entre los diferentes pares de partículas [131], a diferencia del método TDCC, el cual incluye esta información física explícitamente.

En las Figuras 4.7(b) y 4.7(c), la energía de emisión del electrón activo se reduce de  $E_2 = 18$  eV en el panel (a) a  $E_2 = 10$  eV en el panel (b) y  $E_2 = 4$  eV en el panel (c). De las estructuras experimentales, se observa que al aumentar la diferencia entre las energías de los electrones en el continuo, los máximos simétricos se vuelven

dominantes y la probabilidad de emisión a lo largo del eje  $x$  decrece. Esto se debe a la mayor influencia que posee el potencial del ion residual en la emisión del electrón secundario. Nuevamente, en estos dos casos, ninguno de los modelos aquí presentados predice el máximo en  $\phi_2 = 0^\circ$ , mientras que el método TDCC lo reproduce correctamente. Además, el modelo MC muestra un incremento de magnitud al aumentar la diferencia entre las energías de las partículas, el cual no es exhibido ni por el experimento, ni por las demás teorías. Observando las ondas parciales presentadas en la Figura 4.3, soluciones del potencial  $\Phi$ , se puede ver que la correspondiente a  $l = 0$  es la responsable de la diferencia entre este modelo y el 2C, y por lo tanto, del incremento de magnitud exhibido por la FDCS en los paneles (b) y (c) de la Figura 4.7. En este punto, es necesaria una mejor descripción de la interacción del electrón secundario con el ion residual, con el fin de mejorar el modelo MC para condiciones asimétricas de salida.

## 4.4. Conclusiones

En este capítulo se introdujeron dos aproximaciones multicéntricas a la descripción del estado final de un proceso de colisión ( $e, 2e$ ), con el fin de mejorar la descripción de la interacción entre las partículas en el continuo y el ion molecular residual. Se utilizaron estos modelos para calcular FDCSs para el proceso de simple ionización de moléculas orientadas de  $H_2$  por impacto de electrones a una energía de  $54 eV$ .

Los resultados exhibidos sugieren que, a la fecha, no existe un tratamiento teórico capaz de brindar una descripción precisa de los datos experimentales reportados para dicho proceso de colisión. El método TDCC provee una buena descripción de las magnitudes relativas y las estructuras de las FDCSs pero predice incorrectamente algunas posiciones y anchos de los máximos. En contraste, el modelo MCDW-EIS introducido en el presente capítulo, provee una buena descripción de las posiciones de los picos y de las estructuras experimentales, pero falla en describir las magnitudes relativas de las FDCSs en condiciones energéticas asimétricas de salida.

Sería importante contar con más trabajos experimentales que logren resolver la orientación molecular al instante de la colisión, ya que como fue visto en las FDCSs analizadas, el hecho de explorar todos los parámetros involucrados en un proceso de colisión ( $e, 2e$ ) provee una prueba muy rigurosa para los modelos teóricos.

Por otra parte, para el proceso de colisión analizado se observó que el modelo multicéntrico MCDW-EIS mejora la descripción de las estructuras experimentales, respecto del monocéntrico CDW-EIS, para condiciones de energía simétricas. Sin embargo, es necesario explorar otras moléculas para entender si esta mejoría se sostiene a medida que el blanco se vuelve más complejo y anisotrópico.

# Capítulo 5

## Blancos en entornos de plasma

En los capítulos anteriores se analizaron procesos de ionización por impacto de partículas livianas que involucraban blancos en estado gaseoso y en densidades muy bajas, tal que la molécula se podía considerar aislada de sus alrededores. De esa forma, las interacciones asintóticas entre las distintas partículas quedan puramente Coulombianas. En contraste, si se desea modelar entornos de plasmas de laboratorio o astrofísicos, esta aproximación no es válida dado que las interacciones entre las partículas se encuentran apantalladas. Como resultado, no sólo se ve afectada la estructura electrónica del blanco sino también el producto de la reacción en dichos procesos de colisión.

Diversos estudios teóricos se han reportado a lo largo de los años, en particular, para plasmas débilmente acoplados [132], de interés en el presente capítulo. En cuanto a colisiones por impacto de electrones, mediante cálculos de ‘convergent close-coupling’ se ha estimado que la sección eficaz total de ionización de los átomos de H y He aumenta con el grado de apantallamiento del medio [133, 134]. Asimismo se han reportado secciones eficaces simple diferenciales para blancos de  $H^+$  en estados excitados [135], mientras que a nivel plenamente diferencial se estudió la ionización de hidrógeno a través del método numéricamente intensivo ‘Exterior Complex Scaling’ [136]. Al momento, no se han encontrado en la bibliografía estudios plenamente diferenciales de ionización por impacto de positrones.

En este capítulo, se analizará la ionización del átomo de hidrógeno embebido en entornos de plasmas. El principal objetivo es entender el comportamiento de las secciones eficaces en función del grado de apantallamiento del medio. Por este motivo, se eligió comenzar por estudiar el blanco más simple posible, utilizando el modelo teórico de menor complejidad, como lo es la Primera Aproximación de Born (FBA), presentada en el Capítulo 2. De esta forma, se desprecian por completo las interacciones del proyectil con el electrón activo y el blanco en el canal inicial, y se buscará modelar las interacciones entre partículas en el canal final.

Para ello, a continuación, se hará una breve introducción al tipo de plasmas que se busca modelar, presentando la forma funcional que describe la interacción entre las

partículas, apantallada por el medio en el que se encuentran. Luego, se describirá cómo se aparta el autoestado y autovalor del átomo de hidrógeno del caso puramente Coulombiano, a medida que se incrementa el apantallamiento. Por último, se presentarán resultados de TDCSs por impacto de partículas livianas a energías de 150 y 80 eV en función del grado de apantallamiento del medio.

## 5.1. Modelado de plasmas débilmente acoplados

Un plasma se podría considerar como un gas ionizado de partículas cargadas, tanto positivas como negativas, en aproximadamente iguales densidades. Sin embargo, uno de los tipos más comunes de plasmas, denominados ideales, requiere que, en promedio, la energía cinética de las partículas sea mayor a la electrostática. Por ello, a diferencia de los gases ideales, los plasmas ideales se caracterizan por presentar movimientos colectivos que involucran mecanismos correlacionados entre un gran número de partículas, los cuales son dominantes frente a las interacciones binarias [13].

Este comportamiento puede ser representado a través de la constante de acoplamiento, definida como

$$\Gamma = \frac{Z^2 e^2}{k_B T} \left( \frac{4}{3} \pi n_e \right)^{1/3}, \quad (5.1)$$

donde  $Ze$  es la carga promedio de las partículas,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura en la que se encuentra el plasma y  $n_e$  es la densidad de partículas dentro del mismo. De esta forma, la constante de acoplamiento resulta proporcional al cociente entre la energía electrostática promedio y la energía cinética promedio. Un valor menor que uno, entonces, indica que los efectos colectivos dominan sobre las interacciones binarias electrostáticas, lo que define a los plasmas ideales ( $\Gamma < 1$ ). A muy altas temperaturas, se puede considerar que las partículas cargadas se mueven casi libremente en el espacio, y el movimiento de una afecta muy débilmente al movimiento de sus vecinas. Cuando esto ocurre, a este tipo de plasmas se les suele conocer como ‘plasmas débilmente acoplados’, los cuales se pueden definir para  $\Gamma < 0,1$ .

Por otra parte, todos los plasmas pueden ser caracterizados a través de un parámetro espacial, dependiente de la temperatura y de la densidad de partículas, el cual indica el grado de apantallamiento que provee el medio. En el caso de los plasmas débilmente acoplados, se puede demostrar que las interacciones entre un par de partículas de cargas  $Z_i$  y  $Z_j$ , separadas a una distancia  $r_{ij}$ , se describe mediante el potencial de Debye-Hückel,

$$V(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} e^{-\frac{r_{ij}}{r_D}}, \quad (5.2)$$

donde el parámetro  $r_D$  se denomina radio de Debye, y se define como

$$r_D = \sqrt{\frac{k_B T}{4\pi e^2 n_e}}. \quad (5.3)$$

El mismo, ofrece una medida del nivel de apantallamiento del plasma, y suele ser encontrado en algunos estudios de física de plasmas como su inversa  $\lambda = r_D^{-1}$ . Es fácil observar que el apantallamiento del medio aumenta con el valor de  $\lambda$ , ya que, en ese caso,  $r_D$  decrece y la exponencial en (5.2) tiende a cero. En cambio, si se considera el límite  $r_D \rightarrow \infty$  ( $\lambda \rightarrow 0$ ), se puede observar que se recupera el potencial de Coulomb para describir la interacción entre dos partículas, lo que indica que para valores grandes del radio de Debye el apantallamiento se vuelve despreciable.

Como fue indicado anteriormente, el potencial de Debye-Hückel es válido para plasmas débilmente acoplados, donde  $\Gamma < 0,1$ , es decir, en plasmas de densidades bajas y temperaturas altas. En la Figura 5.1 se presenta un diagrama de Temperatura vs Densidad de partículas, donde se puede observar las regiones que ocupan los distintos tipos de plasmas encontrados en la naturaleza, así como también aquellos generados artificialmente. Además, se traza la recta  $\Gamma = 0,1$ , por encima de la cual se pueden encontrar los plasmas débilmente acoplados.

En la Figura 5.1 se observa que, dentro de los fenómenos naturales del espacio exterior, tanto el Sol como las magnetósferas de púlsares (estrellas de neutrones) se enmarcan dentro de este tipo de plasmas. Por otra parte, en la atmósfera terrestre, el plasma débilmente acoplado más común es el generado en un rayo, donde, durante la descarga, el gas atmosférico se ioniza y se calienta hasta llegar a temperaturas muy altas. Otro ejemplo encontrado en la Tierra, es la ionósfera, producida por la radiación ultravioleta proveniente del Sol. En lo que respecta a plasmas artificiales, los experimentos de fusión, ya sea por confinamiento magnético (MCF) o inercial (ICF) pueden ser clasificados como plasmas débilmente acoplados, al igual que algunos láseres de pulso ultra corto (USP). En este sentido, existe una gran cantidad de plasmas, ya sea naturales o generados artificialmente, donde la interacción entre dos partículas puede ser descrita mediante el potencial de Debye-Hückel.

En particular, en el presente capítulo, se estudiarán procesos de colisión embebidos en este tipo de plasmas, y para valores del radio de Debye entre 1 y 100 *u.a.*. En la Figura 5.1 se observa en color azul, que los plasmas descritos anteriormente que cumplen con estas condiciones son el Sol, los experimentos de fusión por confinamiento inercial (ICF), y una pequeña parte de láseres de pulso ultra corto (USP). La elección de este intervalo se fundamenta en las siguientes secciones. A continuación, se presenta el modelo utilizado para analizar dichos procesos de colisión.

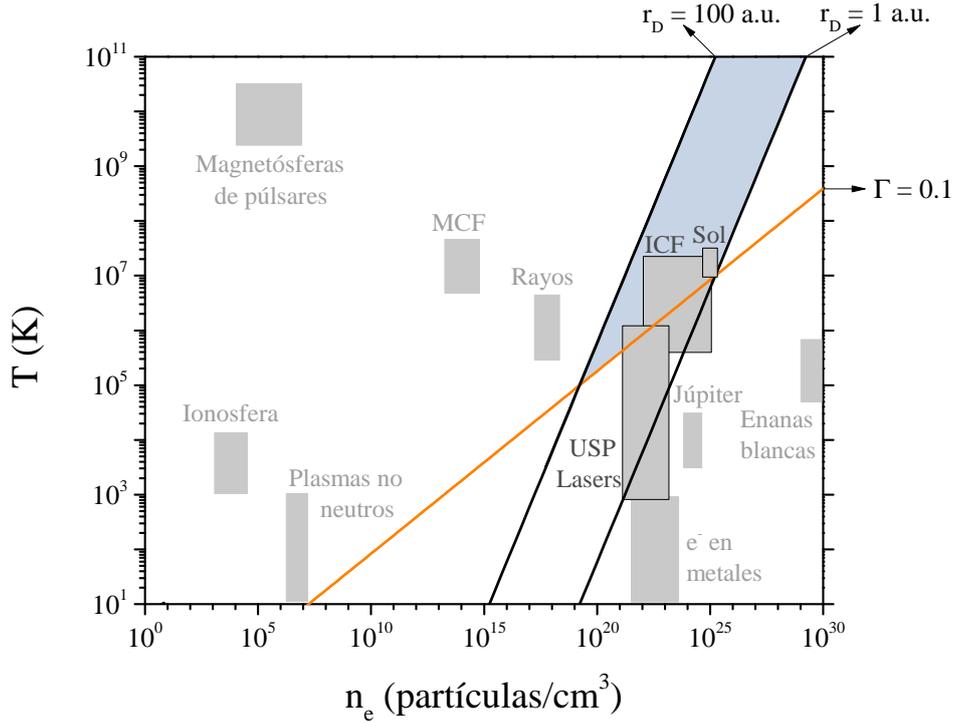


Figura 5.1: Diagrama de la temperatura  $T$  de un plasma en función de la densidad de partículas  $n_e$  que lo componen. Los rectángulos grises indican las regiones del espectro donde se pueden encontrar distintos tipos de plasmas. La línea diagonal naranja corresponde a una constante de acoplamiento de 0.1 por encima de la cual se encuentran los plasmas débilmente acoplados. La zona azul sombreada encierra la región de plasmas que se modelan en este capítulo.

### 5.1.1. Primera Aproximación de Born

La ionización del átomo de hidrógeno embebido en plasmas débilmente acoplados, donde todas las interacciones entre pares de partículas se describen mediante el potencial de Debye-Hückel, se analizará mediante la Primera Aproximación de Born, recordando que la amplitud de transición bajo esta aproximación se escribe como

$$T_{fi}^{FBA} = \langle \chi_f^- | V_i | \psi_i \rangle. \quad (5.4)$$

La función de onda del estado inicial será el producto entre una onda plana incidente para el proyectil y el autoestado apantallado del átomo de hidrógeno. En la siguiente sección se analizará el comportamiento de este autoestado con el nivel de apantallamiento del medio. De esta forma, la perturbación en el canal inicial está dada por la parte no resuelta de esta función de onda,

$$V_i = \frac{Z_i Z_t}{r_1} e^{-\frac{r_1}{r_D}} - \frac{Z_i}{r_{12}} e^{-\frac{r_{12}}{r_D}}, \quad (5.5)$$

siendo  $Z_i$  la carga del proyectil (+1 para positrón y  $-1$  para electrón). El primer término representa la interacción del proyectil con el núcleo de carga  $Z_t$  y el segundo hace referencia

a la interacción con el electrón activo.

Por otra parte, la función de onda del estado final será el producto entre tres funciones de onda distorsionadas, soluciones de cada par de partículas

$$\chi_f^- = \chi^-(\mathbf{k}_1, \mathbf{r}_1) \chi^-(\mathbf{k}_2, \mathbf{r}_2) \zeta^-(\mathbf{k}_{12}, \mathbf{r}_{12}), \quad (5.6)$$

donde cada función de onda distorsionada  $\chi^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i)$ , con  $i = 1, 2$ , describe a un electrón en el continuo del potencial radial de Debye-Hückel generado por el núcleo, y por lo tanto, se puede expandir en ondas parciales

$$\chi^-(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_i) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(2l+1)}{k_i r_i} i^l e^{-i\delta_l} u_l(k_i, r_i) P_l(\hat{k}_i \cdot \hat{r}_i). \quad (5.7)$$

Las funciones de onda radiales  $u_l(k_i, r_i)$ , satisfacen la ecuación diferencial

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr_i^2} + \frac{l(l+1)}{2r_i^2} + V(r_i) \mu_i \right] u_l(k_i, r_i) = \frac{k_i^2}{2} u_l(k_i, r_i), \quad (5.8)$$

y, junto con los corrimientos de fase respecto de las ondas plana  $\delta_l$ , se obtuvieron a través del código de Salvat [103]. En esta expresión,  $\mu_i$  es la masa reducida (ya sea para el subsistema proyectil-ion o electrón activo-ion) y puede ser aproximada a 1. El potencial  $V(r_i)$  está dado por la ecuación (5.2).

Por último, la interacción post colisional (PCI) está representada por la función de onda  $\zeta^-(\mathbf{k}_{12}, \mathbf{r}_{12})$ . A diferencia de entornos no apantallados, donde ésta fue descrita mediante una función hipergeométrica, solución del potencial Coulombiano entre las partículas en el continuo, en este caso no puede ser resuelta de forma analítica. Teniendo en cuenta que la interacción entre ellas también estará descrita por el potencial de Debye-Hückel, esta función de onda puede definirse como

$$\zeta^-(\mathbf{k}_{12}, \mathbf{r}_{12}) = \chi^-(\mathbf{k}_{12}, \mathbf{r}_{12}) (2\pi)^{3/2} e^{-i\mathbf{k}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12}}, \quad (5.9)$$

donde  $\chi^-(\mathbf{k}_{12}, \mathbf{r}_{12})$  está dada por la expansión (5.7) para un momento relativo  $\mathbf{k}_{12}$ . Como la masa de las partículas en el continuo es la misma ( $m_1 = m_2 = 1 \text{ u.a.}$ ), para obtener las ondas parciales de esta interacción, el potencial de Debye-Hückel se multiplicó por  $\mu_{12} = 1/2$  en el código de Salvat. De esta forma, se verificó que la función de onda del estado final (5.6) converge a la función de onda 3C a medida que se reduce el apantallamiento, para  $r_D \rightarrow \infty$ .

Es importante destacar que las ondas parciales para las interacciones de las partículas en el continuo con el ion remanente se obtienen una vez se definen las energías finales de emisión del proceso de colisión que se quiera estudiar y son las mismas para cualquier dirección de salida del electrón ligado, es decir, para cualquier ángulo  $\theta_2$ . En cambio, las

correspondientes a la interacción post colisional entre el proyectil y el electrón activo, definida a través de  $\zeta^-(\mathbf{k}_{12}, \mathbf{r}_{12})$ , deben calcularse cada vez que se cambia dicha dirección, ya que para distintos valores de  $\theta_2$ , el vector momento relativo  $\mathbf{k}_{12}$  no es el mismo. De esta forma, el esfuerzo computacional necesario para calcular las distribuciones angulares de las TDCSs aumenta considerablemente, en comparación a los modelos de apantallamiento nulo, donde se utiliza una función hipergeométrica analítica [42, 43, 76, 77, 124, 137], o, en algunos casos, simplemente un factor de Gamow [31, 96].

### 5.1.2. Descripción del blanco atómico

El único electrón perteneciente al átomo de hidrógeno interactúa con el núcleo a través del potencial de Debye-Hückel (5.2). Para el caso sin apantallar ( $\lambda \rightarrow 0$ ), se sabe que existen un número infinito de estados ligados, donde el autoestado de menor energía  $1s$  viene dado por la función de onda

$$\varphi_i(\mathbf{r}_2) = \frac{Z_t^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Z_t r_2}. \quad (5.10)$$

En cambio, para el caso apantallado ( $\lambda > 0$ ), la cantidad de estados ligados se vuelve finita y el autoestado ya no se puede encontrar de manera analítica [138]. Los infinitos niveles de energía correspondientes al caso puramente Coulombiano se transforman en finitos al introducirse el factor exponencial de apantallamiento en el potencial de Debye-Hückel. Además, estos niveles son elevados hacia el continuo a medida que se disminuye el valor del radio de Debye  $r_D$ , y el número de estados con energía negativa decrece. En última instancia, se llega a un valor crítico, a partir del cual, ya no existen estados ligados con energías negativas para un dado estado cuántico. Numéricamente se ha encontrado un valor crítico de apantallamiento para el estado  $1s$  del átomo de hidrógeno de aproximadamente  $0.84 \text{ u.a.}$  [138, 139].

En este capítulo, se resolvió la ecuación de Schrödinger radial discreta para distintos valores de  $r_D$  utilizando el código de Salvat [103]. En la Figura 5.2 se presentan las energías del estado fundamental del átomo de hidrógeno, en función del parámetro  $\lambda = r_D^{-1}$ . Allí, se observa que a medida que decrece el apantallamiento ( $\lambda \rightarrow 0$ ), la energía de ligadura del electrón tiende a la energía del estado fundamental sin apantallar del átomo de hidrógeno  $E_I = -0.5 \text{ u.a.}$ , lo que se corresponde con el límite asintótico del potencial de Debye-Hückel (5.2) para  $r_D \rightarrow \infty$ . En contraste, al aumentar el apantallamiento, la energía de ligadura rápidamente aumenta su valor hasta llegar a ser prácticamente nula para  $r_D = 1 \text{ u.a.}$ , el cual se encuentra muy cercano al valor crítico mencionado anteriormente.

Por otro lado, en la Figura 5.3 se analizan las distribuciones radiales del estado fundamental del átomo de hidrógeno en función del radio de Debye, donde se puede observar que el efecto de apantallamiento comienza a hacerse notorio a partir de  $r_D = 10 \text{ u.a.}$  ( $\lambda =$

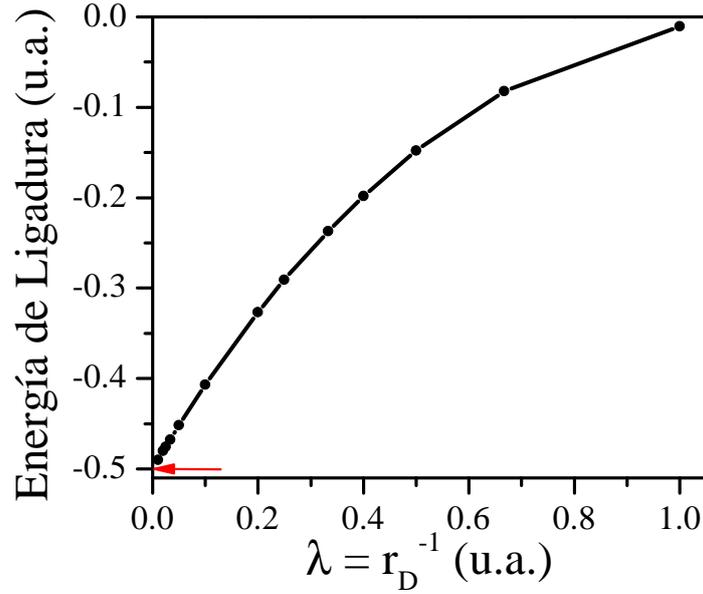


Figura 5.2: Energía de ligadura del estado fundamental del átomo de hidrógeno en función de la inversa del radio de Debye. La flecha roja horizontal indica el límite asintótico sin apantallar.

0.1 *u.a.*), mientras que la energía de ligadura para ese valor ya es un 20 % más grande que para el caso sin apantallar. A medida que  $r_D$  decrece por debajo de 10 *u.a.*, la distribución radial se achata y extiende hacia mayores valores de  $r$ , exhibiendo un cambio importante para  $r_D < 2$  *u.a.*. Por lo tanto, el autoestado del átomo de hidrógeno embebido en un plasma de Debye-Hückel, se comporta extendiendo la distribución radial del electrón a distancias grandes del núcleo y reduciendo su potencial de ionización, a medida que se aumenta el apantallamiento.

## 5.2. FDCS a energías de impacto de 150 eV y 80 eV

Es momento entonces de presentar las FDCSs obtenidas para radios de Debye entre 1 y 100 *u.a.*, además del caso puramente Coulombiano sin apantallar. El mínimo valor de  $r_D$  corresponde al caso más apantallado que se analiza, el cual se encuentra muy cercano al valor crítico de apantallamiento como se describió en la sección anterior. Por otro lado, el máximo valor de  $r_D$  refiere al caso menos apantallado y su elección tiene que ver con que tanto la energía de ligadura como la distribución radial del autoestado de hidrógeno para este valor son indistinguibles del caso puramente Coulombiano. En primer lugar, se considera impacto por electrones a energías de 80 y 150 eV, las cuales son representativas de la región de mayor probabilidad de emisión, es decir, cercanas al máximo de la sección eficaz total de ionización del átomo de hidrógeno. Por lo tanto, se espera que el análisis del rol que juegan los distintos mecanismos físicos a estas energías de impacto brinde un mejor entendimiento de este proceso de colisión. Las geometrías analizadas involucran

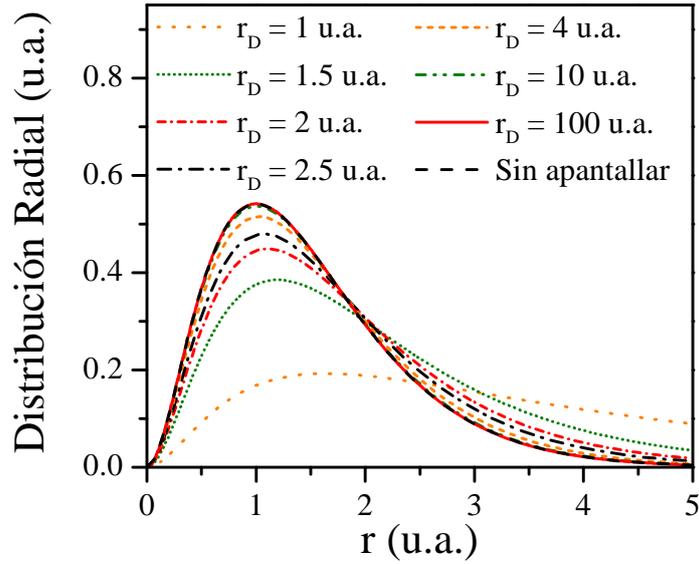


Figura 5.3: Distribución radial del estado fundamental del átomo de hidrógeno en función de la distancia al núcleo para distintos valores de radio de Debye.

ángulos de scattering del proyectil de  $-4^\circ$ ,  $-10^\circ$  y  $-15^\circ$  y energías de emisión electrónica de 5 y 10 eV. Éstas han sido previamente estudiadas en análisis experimentales y teóricos previos para el caso puramente Coulombiano [84, 85]. Se considera únicamente emisión en el plano coplanar  $xz$ .

En la Figura 5.4 se presentan las FDCSs para una energía de impacto de 150 eV y una energía de emisión de 5 eV. Los resultados de la columna izquierda corresponden a radios de Debye de 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4 y 5 u.a., mientras que en la columna derecha se muestran las curvas correspondientes a 10, 20, 50 y 100 u.a., además del caso sin apantallar calculado a través de la FBA, con la función de onda 3C en el estado final. En el panel superior, se analiza el caso de  $\theta_1 = -4^\circ$ . Allí, se observa en general, la conocida estructura de dos picos: el binario cerca de la dirección del momento transferido, y el de recoil, en la dirección opuesta.

Comenzando por  $r_D = 1$  u.a., la FDCS exhibe un incremento en su magnitud hasta llegar a un máximo para  $r_D = 10$  u.a., donde ésta comienza a decrecer hacia los resultados del caso puramente Coulombiano. Además, se observa que el pico de recoil experimenta un corrimiento sistemático hacia  $\theta_2 = 210^\circ$ , sugiriendo que el efecto de la interacción post-colisional (PCI) se vuelve más importante, a medida que disminuye el apantallamiento. En contraste, la posición del pico binario parece ser menos sensible al grado de apantallamiento, presentando un leve corrimiento hacia menores valores de  $\theta_2$ . El mismo, puede ser atribuido a que la dirección del momento transferido  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ , exhibe un corrimiento similar cuando se aumenta el radio de Debye, producto del incremento del potencial de ionización del autoestado de hidrógeno.

Incrementando el ángulo de scattering del proyectil a  $\theta_1 = -10^\circ$  en las Figs. 5.4(c)

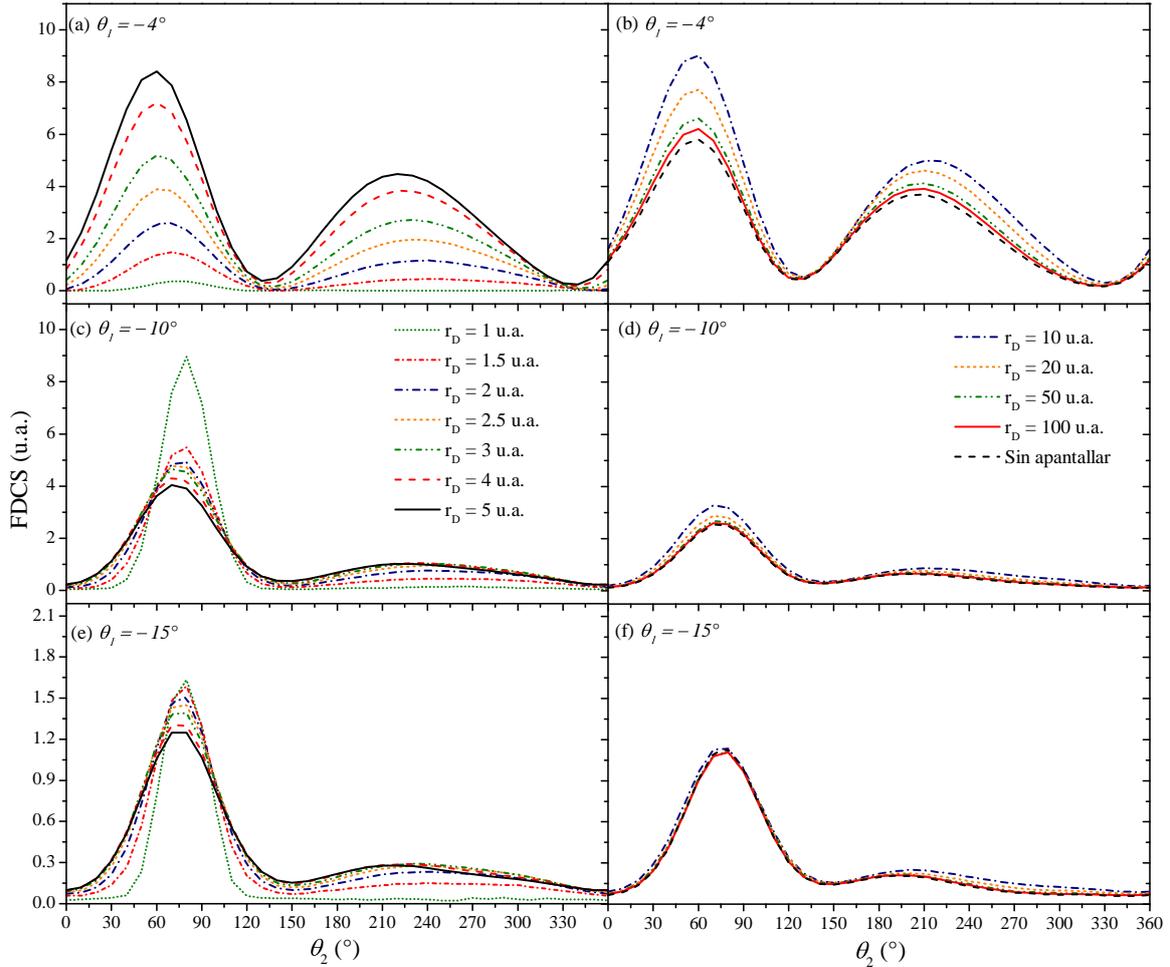


Figura 5.4: FDCS para la simple ionización del átomo de hidrógeno embebido en plasmas débilmente acoplados en función del apantallamiento y del ángulo de emisión del electrón activo. El límite asintótico puramente Coulombiano también se presenta. La energía de impacto es de 150 eV y la energía del electrón emitido es de 5 eV.

y 5.4(d), la estructura de recoil presenta un comportamiento análogo al caso anterior, aunque sin presentar diferencias significativas de magnitud. En cambio, en la región binaria se observa un pico muy pronunciado para el menor valor de  $r_D$  considerado. A medida que disminuye el apantallamiento, éste se ensancha y decrece en magnitud hasta llegar al límite asintótico sin apantallar. En las Figs. 5.4(e) y 5.4(f) se presentan los resultados para  $\theta_1 = -15^\circ$ , donde se puede ver un comportamiento similar en todo el rango angular de emisión, aunque la magnitud del pico binario no decae tanto como en el caso previo, a medida que se aumenta el radio de Debye.

Como regla general, para los tres ángulos de scattering considerados en la Figura 5.4 el pico binario se ensancha a medida que el radio de Debye aumenta. Es sabido que el ancho del pico binario se relaciona con el perfil de Compton del autoestado del blanco [140]. En este sentido, en la Figura 5.5 se presentan los perfiles de Compton del estado fundamental del hidrógeno calculados para distintos valores de  $r_D$ . Allí, se observa que

para  $r_D = 1 \text{ u.a.}$ , el perfil es muy angosto y de gran magnitud. A medida que el radio de Debye aumenta, su magnitud decrece extendiéndose a momentos mayores. De esta forma, se puede atribuir el ensanchamiento exhibido por la FDCS a medida que disminuye el apantallamiento, al ensanchamiento del perfil de Compton del autoestado del blanco.

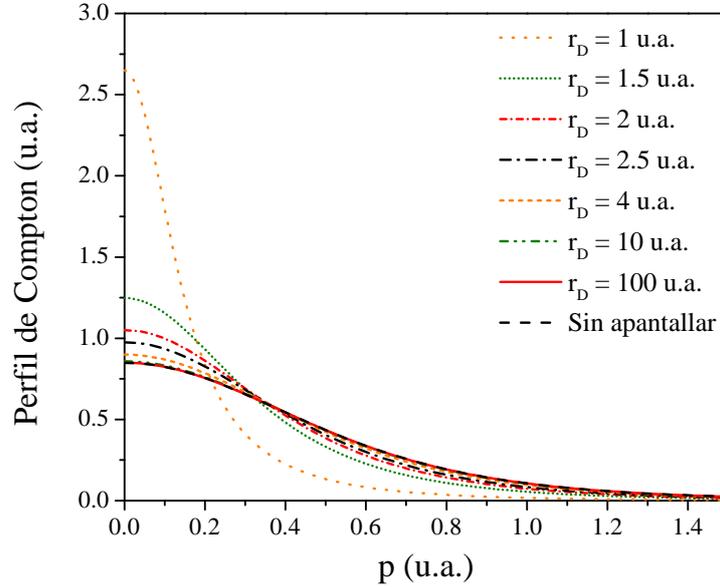


Figura 5.5: Perfiles de Compton del autoestado de hidrógeno para distintos valores del radio de Debye.

La principal diferencia observada cuando el ángulo de scattering aumenta de  $-4^\circ$  en Figs. 5.4(a) y 5.4(b) a  $-10^\circ$  en Figs. 5.4(c) y 5.4(d) es que el pico binario de la FDCS para el caso más apantallado ( $r_D = 1 \text{ u.a.}$ ) aumenta considerablemente su magnitud. Clásicamente, este pico puede ser interpretado como el resultado de una colisión binaria entre el proyectil y el electrón activo. Con el fin de entender este comportamiento, en la Figura 5.6 se analiza la magnitud del pico binario en función del radio de Debye para los tres ángulos de scattering considerados. Para  $\theta_1 = -4^\circ$ , la probabilidad de emitir un electrón a partir de un encuentro binario es mínima para  $r_D = 1 \text{ u.a.}$ . Al aumentar el radio de Debye, se observa cómo esta probabilidad aumenta hasta alcanzar un máximo para  $r_D = 10 \text{ u.a.}$ , a partir del cual comienza a decrecer hacia el límite asintótico sin apantallar. Por otro lado, para  $\theta_1 = -10^\circ$  esta probabilidad es estrictamente descendente, con el máximo en  $r_D = 1 \text{ u.a.}$ . Lo mismo ocurre para  $\theta_1 = -15^\circ$ , pero con probabilidad prácticamente constante.

Las diferencias exhibidas para  $r_D = 1 \text{ u.a.}$  pueden ser explicadas analizando los vectores momento de este proceso de colisión. El electrón secundario puede ser emitido con momento  $\mathbf{k}_2$  a partir de un encuentro binario con el proyectil, solamente si el momento transferido del proyectil al blanco es suficiente para que este proceso tenga lugar ( $|\mathbf{q}| > |\mathbf{k}_2|$ ). Si  $|\mathbf{q}| < |\mathbf{k}_2|$ , la emisión puede llevarse a cabo si se produce intercambio de momento con el núcleo. Por lo tanto, cuando la interacción entre el electrón y el ion remanente es míni-

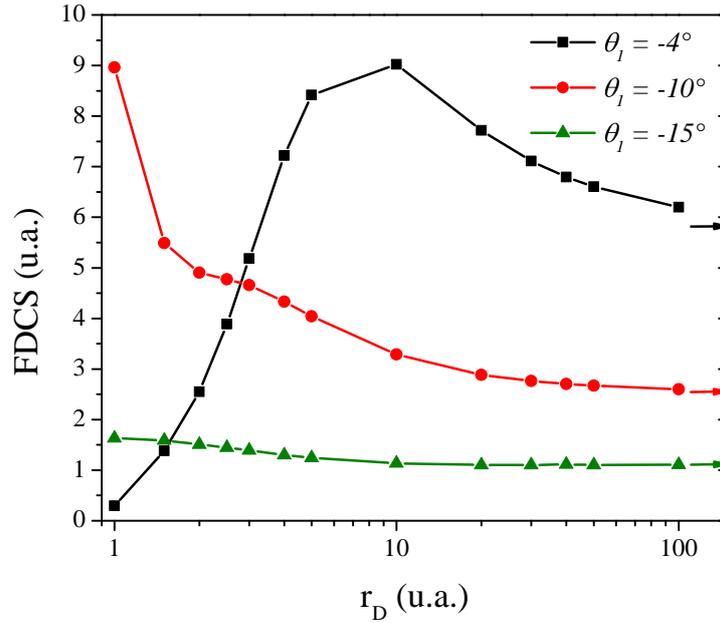


Figura 5.6: Magnitud del pico binario de las FDCS en función del apantallamiento y para diferentes ángulos de scattering del proyectil. La energía de impacto es de 150 eV y la energía del electrón emitido es de 5 eV. Las líneas horizontales indican los límites asintóticos sin apantallar.

ma, lo que ocurre para el caso más apantallado de  $r_D = 1 u.a.$ , el electrón secundario no cuenta con la posibilidad de adquirir la cantidad de momento necesaria para ser emitido. En los tres casos analizados en la Figura 5.4, este electrón sale de la zona de colisión con momento  $|\mathbf{k}_2| = 0.61 u.a.$ , mientras que el momento transferido  $|\mathbf{q}|$  para un radio de Debye  $r_D = 1 u.a.$  es  $0.24 u.a.$ ,  $0.58 u.a.$  y  $0.86 u.a.$ , para  $\theta_1 = -4^\circ$ ,  $-10^\circ$  y  $-15^\circ$ , respectivamente. En este sentido, es evidente que para el menor ángulo de scattering considerado el momento transferido es menor que el momento final del electrón secundario y la emisión electrónica sólo puede darse gracias al perfil de Compton del autoestado de hidrógeno. Por lo tanto, la probabilidad de que se produzca el evento de ionización para  $\theta_1 = -4^\circ$  es muy baja comparada con  $\theta_1 = -10^\circ$ , donde  $|\mathbf{q}| \simeq |\mathbf{k}_2|$ , y la ionización del blanco puede ocurrir prácticamente sin necesidad de que el núcleo participe. Para  $\theta_1 = -15^\circ$ , el momento transferido por el proyectil es mayor que  $|\mathbf{k}_2|$  y el núcleo vuelve a participar en el intercambio de momento.

A medida que se aumenta el radio de Debye, la interacción entre el electrón secundario y el ion remanente posee mayor relevancia y es esperable observar cambios en las alturas relativas entre los picos binario y de recoil, lo que conduce a una variación en la magnitud del pico binario. Para  $\theta_1 = -4^\circ$ , al aumentar la ventana espacial de interacción se produce un incremento de la probabilidad de intercambio de momento entre las partículas. Como resultado, el pico binario crece, exhibe un máximo, y luego decrece hacia el límite asintótico sin apantallar. Esto último sugiere que, a medida que aumenta el radio de Debye, se ven favorecidas otras geometrías de emisión. Para  $\theta_1 = -10^\circ$ , donde la interpretación

clásica de un encuentro binario seguido de una segunda dispersión del electrón emitido con el núcleo tiene relevancia, el máximo se alcanza para  $r_D = 1 \text{ u.a.}$ . El hecho de que la magnitud del pico binario decrece al aumentar el radio de Debye puede ser entendida por el aumento del rol que juegan estas colisiones secundarias con el núcleo, inferido por la aparición del pico de recoil. La misma situación aplica al caso de  $\theta_1 = -15^\circ$ , pero con participación del núcleo en todo momento.

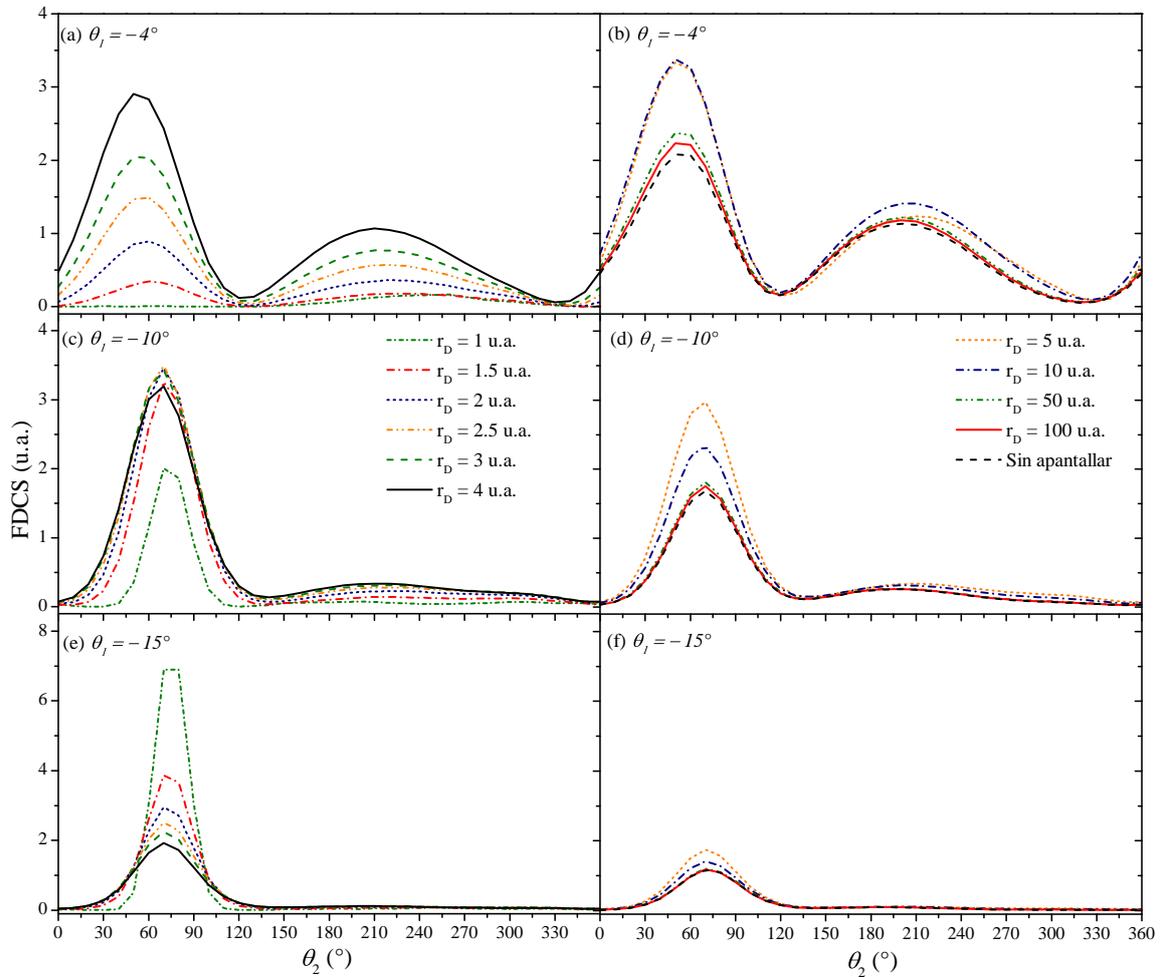


Figura 5.7: Ídem 5.4 para  $E_2 = 10 \text{ eV}$ .

En la Figura 5.7 se considera una energía de emisión del electrón secundario de  $10 \text{ eV}$ . En este caso, el electrón es emitido con un momento final de  $0.86 \text{ u.a.}$  y el momento transferido por el proyectil para  $r_D = 1 \text{ u.a.}$  es  $0.26 \text{ u.a.}$ ,  $0.58 \text{ u.a.}$  y  $0.86 \text{ u.a.}$ , para  $\theta_1 = -4^\circ$ ,  $-10^\circ$  y  $-15^\circ$ , respectivamente. Mientras que, en general, la FDCS sigue el mismo comportamiento descrito anteriormente para el caso de  $5 \text{ eV}$ , es importante resaltar algunos puntos respecto de estas geometrías. Para  $\theta_1 = -4^\circ$ , en las Figs. 5.7(a) y 5.7(b), se obtiene un pico de recoil para  $r_D = 1 \text{ u.a.}$ , sin presencia de pico binario. Nuevamente, esta geometría particular requiere del intercambio de momento entre el electrón emitido y el núcleo, siendo la cantidad de momento que el núcleo debe proveer al electrón mayor

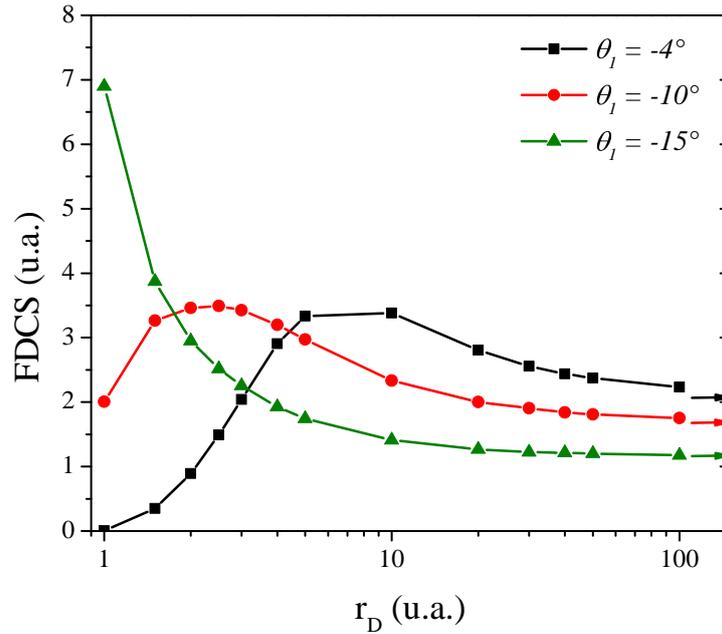


Figura 5.8: Ídem 5.6 para  $E_2 = 10$  eV.

que en el caso de 5 eV, por lo que no alcanza solamente con el perfil de Compton del autoestado de hidrógeno. Que el pico de recoil sea pequeño es consecuencia de la escasa ventana espacial para una segunda colisión. Para  $\theta_1 = -10^\circ$ , en las Figs. 5.7(c) y 5.7(d), el pico binario para  $r_D = 1$  u.a. ya no es tan alto como para el caso de 5 eV, respecto de los demás radios de Debye. En este caso, la magnitud de este pico alcanza su máximo en  $r_D = 3$  u.a., luego del cual decrece hacia el límite asintótico sin apantallar. La colisión binaria clásica, ahora ocurre para  $\theta_1 = -15^\circ$ , donde no se observa estructura de recoil. El pico binario es máximo para  $r_D = 1$  u.a. y luego decrece su magnitud hacia el límite asintótico sin apantallar. Esto puede ser corroborado si se inspecciona la magnitud del pico binario en función del radio de Debye para los tres ángulos de scattering, cuyo análisis se muestra en la Figura 5.8.

Con el fin de analizar si estos comportamientos se mantienen a menores energías de impacto, se calcularon FDCS a 80 eV. En las Figuras 5.9 y 5.10, se consideró una energía de emisión de 5 eV. En este caso, la magnitud del momento final del electrón es 0.61 u.a. y el módulo del momento transferido para  $r_D = 1$  u.a. es 0.19 u.a., 0.42 u.a. y 0.63 u.a., para  $\theta_1 = -4^\circ$ ,  $-10^\circ$  y  $-15^\circ$ , respectivamente. La diferencia relativa entre estas cantidades es prácticamente la misma que en el caso anterior, para una energía de impacto de 150 eV y una energía de emisión de 10 eV. Por lo tanto, es esperable encontrar similitudes entre ambos casos. Sin embargo, en la Figura 5.9(b), se observa para  $r_D = 10$  u.a. que la altura relativa entre los picos binario y de recoil se invierte, exhibiendo este último mayor magnitud que el primero hasta el límite asintótico sin apantallar. Vale la pena mencionar, que una mayor magnitud del pico de recoil fue observada en la ionización de hidrógeno sin apantallar para 54.4 eV [76, 85], por lo que no es sorprendente observar esto a una

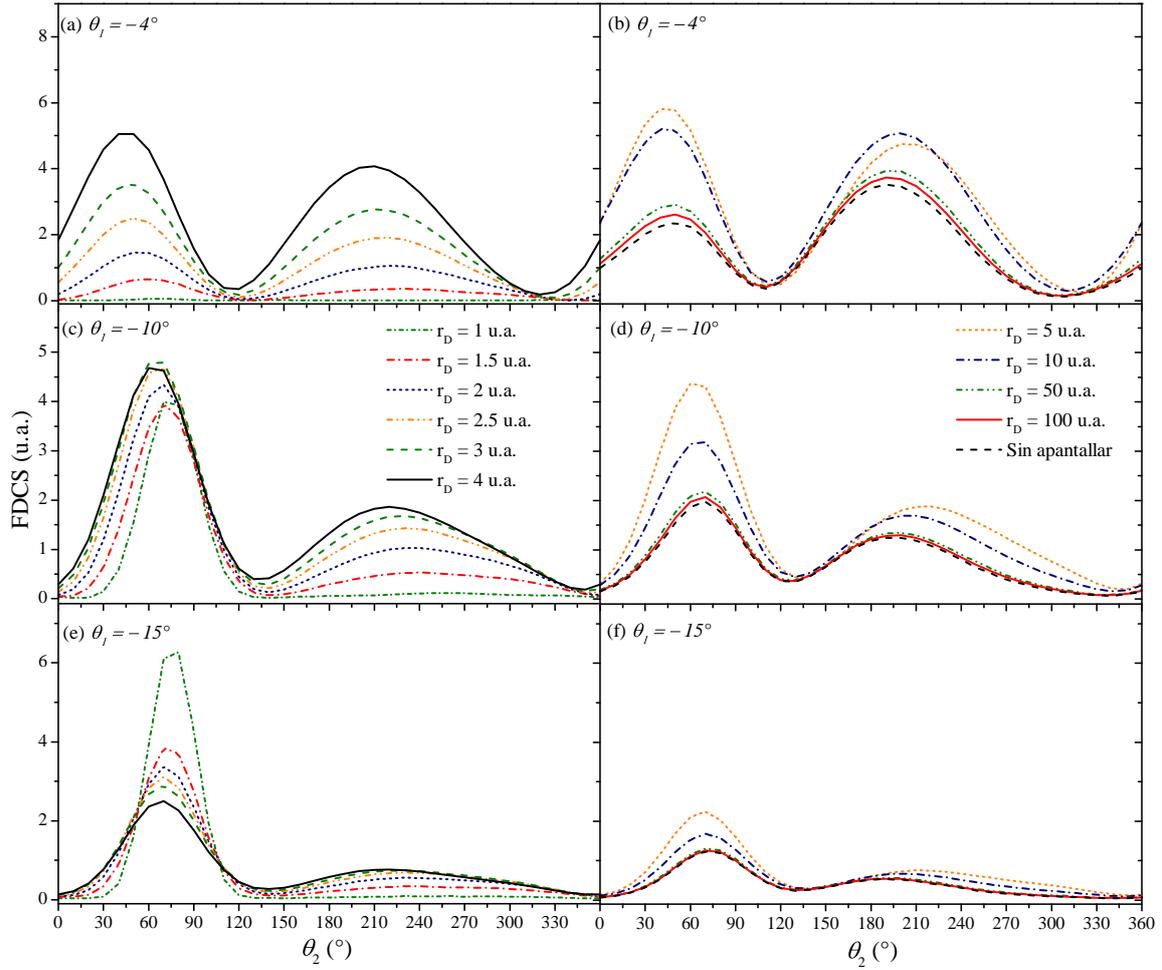


Figura 5.9: Ídem 5.4 para  $E_0 = 80 \text{ eV}$  y  $E_2 = 5 \text{ eV}$ .

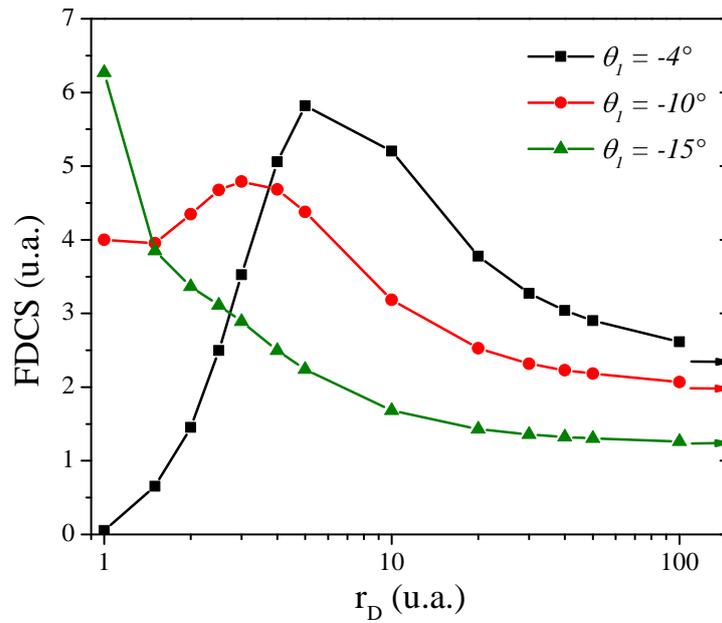


Figura 5.10: Ídem 5.6 para  $E_0 = 80 \text{ eV}$  y  $E_2 = 5 \text{ eV}$ .

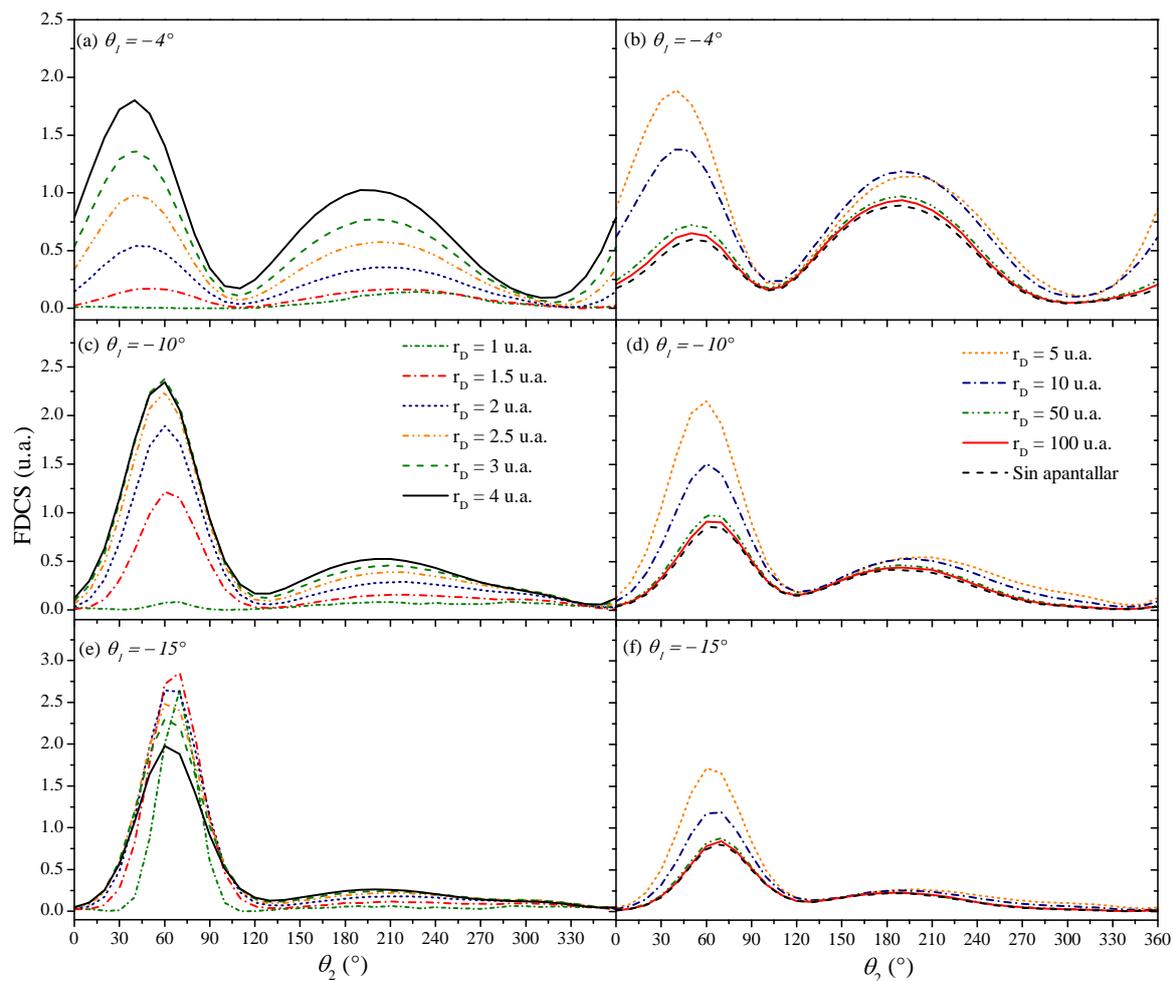


Figura 5.11: Ídem 5.4 para  $E_0 = 80 \text{ eV}$  y  $E_2 = 10 \text{ eV}$ .

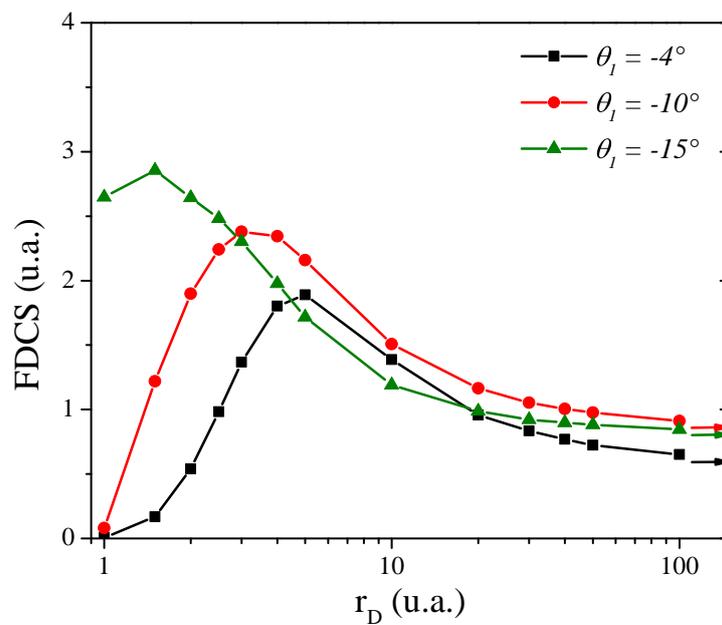


Figura 5.12: Ídem 5.6 para  $E_0 = 80 \text{ eV}$  y  $E_2 = 10 \text{ eV}$ .

energía de impacto de 80 eV.

En las Figuras 5.11 y 5.12 se incrementa la energía de emisión a 10 eV. En este caso, para  $\theta_1 = -4^\circ$ , la inversión entre las alturas relativas de los picos ocurre a mayores valores de  $r_D$ , comparado al caso de 5 eV. Por otra parte, el máximo del pico binario no es alcanzado en  $r_D = 1 u.a.$ , para ninguno de los ángulos de scattering considerados. Esto puede ser nuevamente explicado teniendo en cuenta que para este valor de radio de Debye, el momento transferido es muy chico, en comparación con el momento del electrón emitido.

### Leyes de escala

Para finalizar con el análisis de impacto por electrón sobre átomos hidrogenoides embebidos en plasmas débilmente acoplados, se procede a realizar un estudio de la influencia de la carga nuclear  $Z_t$  en las estructuras de la FDCS. Kornberg y Miraglia observaron leyes de escala en el contexto de doble foto-ionización [141], y posteriormente fueron generalizadas para procesos de ionización por impacto de electrones rápidos sobre iones hidrogenoides y de tipo helio [142, 143], a través de la sección eficaz

$$\frac{d^3\sigma}{dE_2 d\Omega_1 d\Omega_2}(E_0, Z_t) = \frac{1}{Z_t^6} \frac{d^3\sigma}{d(E_2/Z_t^2) d\Omega_1 d\Omega_2}(E_0/Z_t^2, 1). \quad (5.11)$$

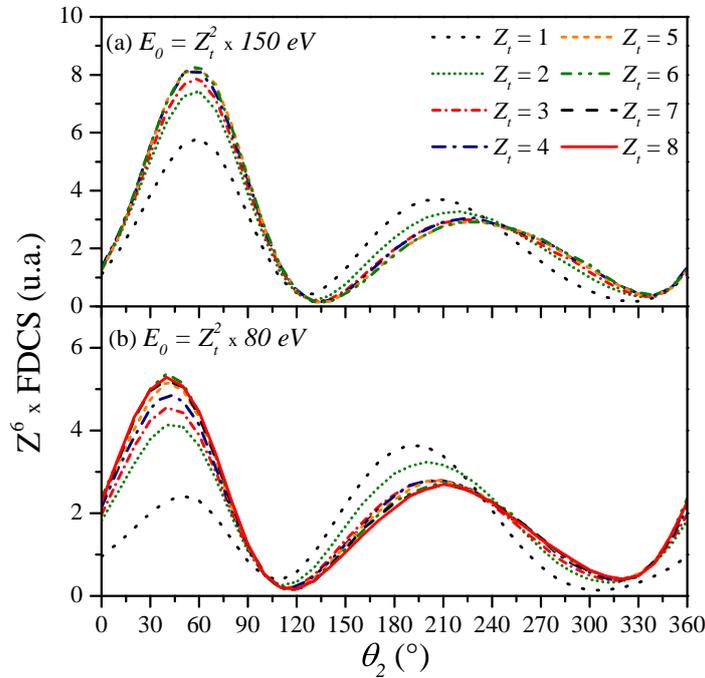


Figura 5.13: FDCS para la ionización de átomos hidrogenoides de carga  $Z_t$  en función del ángulo de emisión del electrón activo escaladas en función de  $Z_t^6$  para el caso sin apantallar y una energía de impacto de (a)  $Z_t^2 \times 150 eV$  y (b)  $Z_t^2 \times 80 eV$ . La energía del electrón emitido es  $Z_t^2 \times 5 eV$  y el ángulo de scattering del proyectil es de  $-4^\circ$ .

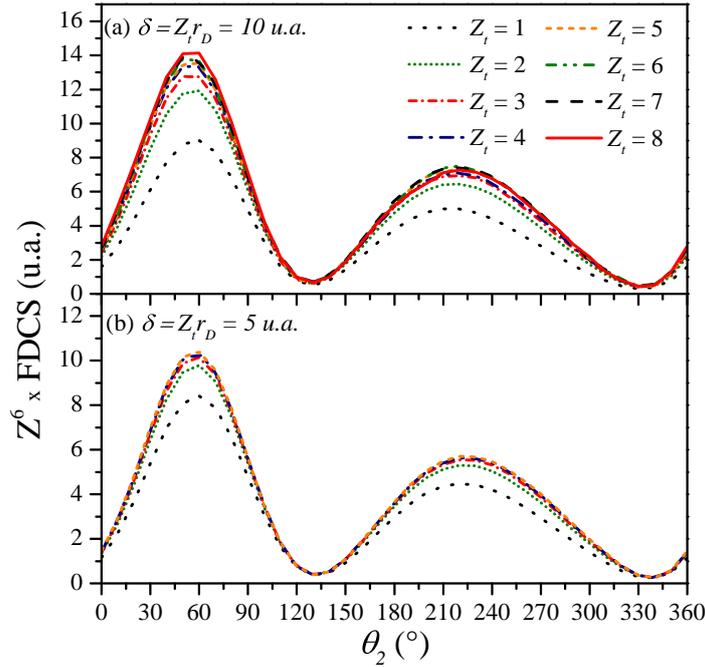


Figura 5.14: FDCS para la ionización de átomos hidrogenoides de carga  $Z_t$  en función del ángulo de emisión del electrón activo escaladas en función de  $Z_t^6$ . La energía de impacto es  $Z_t^2 \times 150$  eV y la del energía del electrón emitido es  $Z_t^2 \times 5$  eV. El ángulo de scattering del proyectil es de  $-4^\circ$ .

A continuación, se analiza si estas leyes de escala siguen siendo válidas en el presente contexto. Para este tipo de blancos, Qi y colaboradores [144] propusieron las transformaciones  $\rho = Z_t r$ ,  $\delta = Z_t r_D$  y  $\epsilon = E/Z_t$  para analizar los efectos de apantallamiento en las propiedades de transiciones entre estados ligados. En este sentido, se aplicaron las mismas transformaciones en los cálculos aquí realizados con el fin de estudiar el comportamiento de la FDCS.

En primer lugar, en la Figura 5.13 se presentan los resultados de FDCS sobre blancos hidrogenoides sin apantallar considerando diferentes valores de carga nuclear  $Z_t$  a energías de impacto  $E_0 = Z_t^2 \times 150$  eV y  $E_0 = Z_t^2 \times 80$  eV y una energía de emisión  $E_2 = Z_t^2 \times 5$  eV, para un ángulo de scattering del proyectil de  $-4^\circ$ . Los resultados obtenidos muestran una clara convergencia a medida que se incrementa la carga del núcleo, en concordancia con lo exhibido para otras energías de impacto [142]. Considerando el caso apantallado, para las mismas energías de impacto y valores fijos de  $\delta$  de 10 u.a. y 5 u.a. en las Figuras 5.14 y 5.15 se observa como estas leyes de escala se mantienen en el presente contexto. En ambos casos, dicha convergencia pareciera alcanzarse más rápido para menores valores de  $\delta$ . Cabe mencionar que las leyes de escala tienen sentido solamente para  $\delta > 0.84$  u.a., es decir, cuando  $r_D$  es mayor que el radio crítico de Debye [138, 139].

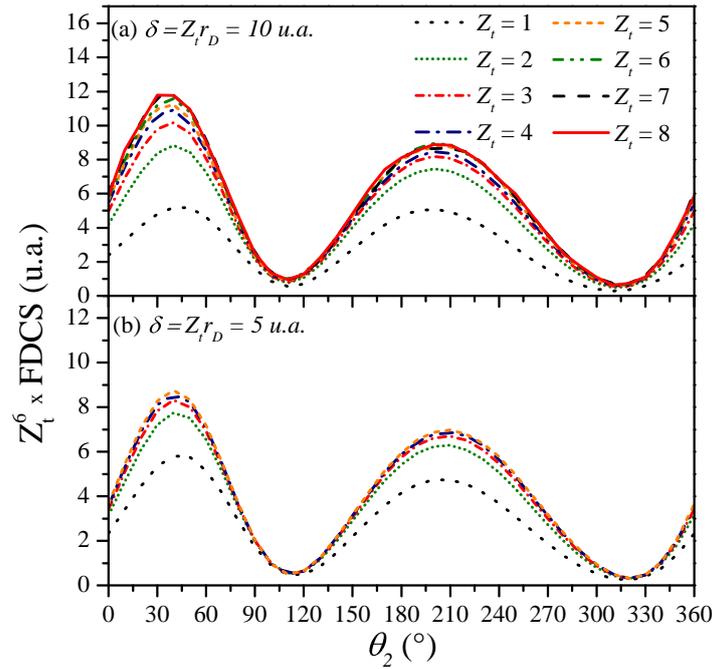


Figura 5.15: Ídem 5.14 para una energía de impacto de  $Z_t^2 \times 80 \text{ eV}$ .

### Influencia del signo de carga del proyectil

Por último, resulta interesante evaluar la influencia del signo de carga del proyectil en las estructuras de las FDCS para la ionización del átomo de hidrógeno embebido en plasmas débilmente acoplados. Para ello, se calcularon FDCS por impacto de positrón a una energía de impacto de  $80 \text{ eV}$  y una energía del electrón emitido de  $5 \text{ eV}$ , por medio de la FBA, para los tres ángulos de scattering considerados previamente. Éstas, son contrastadas con los resultados obtenidos por impacto de electrón, los cuales fueron amplificados para coincidir en la magnitud del máximo binario.

En la Figura 5.16, se presentan las FDCS para emisión en el plano coplanar y un ángulo de scattering del proyectil de  $-4^\circ$ . Se consideraron radios de Debye de 1, 1.5, 2, 3, 5, 10 y  $50 \text{ u.a.}$ , además del caso sin apantallar. Los resultados de impacto de positrón muestran una estructura de dos picos, ya descrita para el caso de proyectiles electrones, con el binario en la dirección alrededor del momento transferido, y el de recoil en dirección opuesta. Como en la FBA el estado inicial no depende de la carga del proyectil, las diferencias exhibidas en las FDCSs surgen de la atracción (para proyectiles positrones) o repulsión (para proyectiles electrones) entre el proyectil y el electrón emitido. Más allá de la diferencia de magnitud, se observan claras diferencias entre uno y otro caso. Como tendencia general, se observa que la estructura de recoil es mucho mayor para impacto por electrones, siendo su magnitud del mismo orden que la estructura binaria, incluso superior a partir de  $r_D = 50 \text{ u.a.}$ , mientras que los resultados por impacto de positrones presentan un lóbulo de recoil muy pequeño para grandes apantallamientos, y casi imperceptible a medida que se aumenta el radio de Debye, hacia el límite asintótico sin apantallar, siendo dominante la estructura

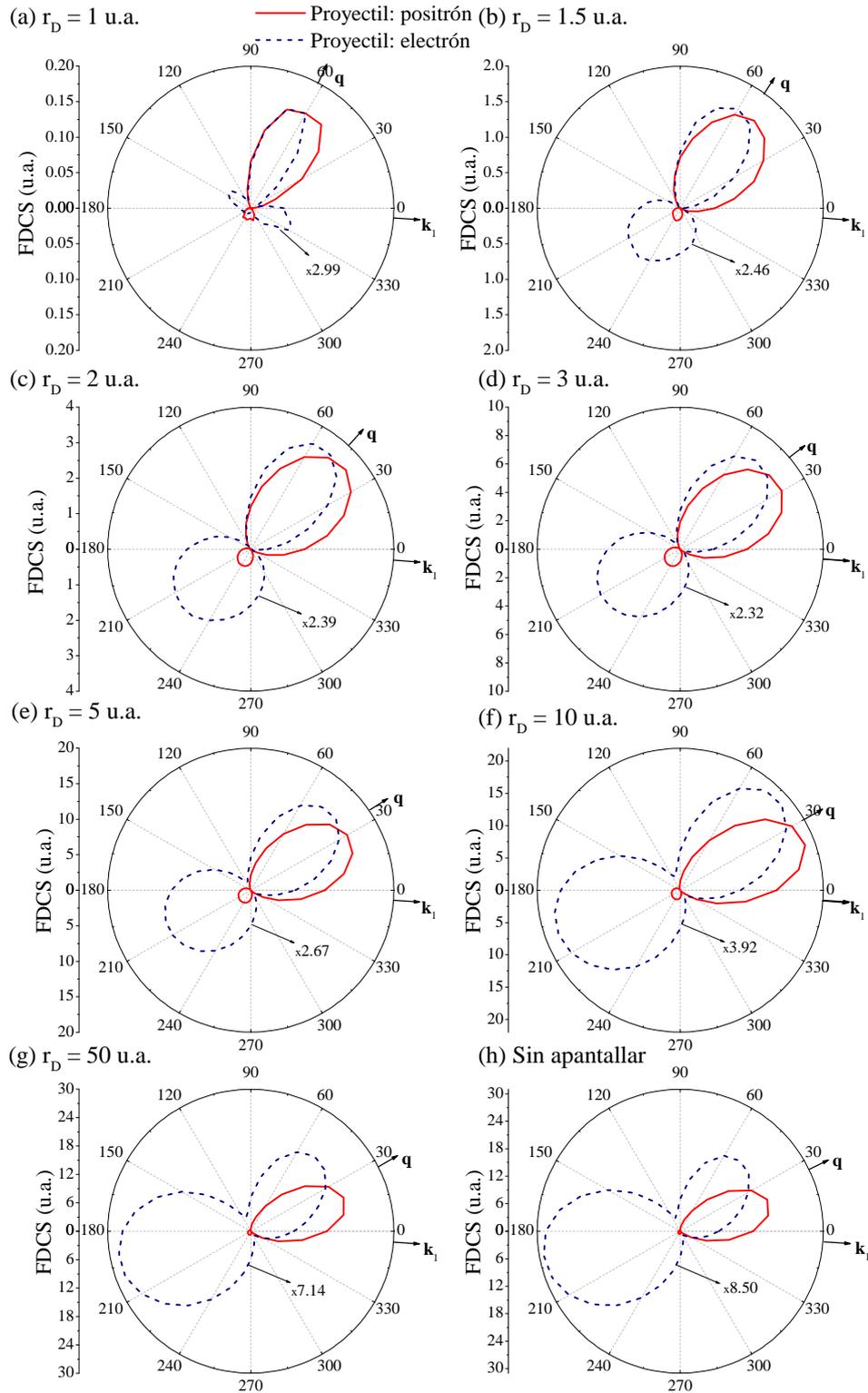


Figura 5.16: FDCS de la ionización del átomo de hidrógeno por impacto de positrón (línea sólida) y electrón (línea punteada) en función del ángulo de emisión del electrón secundario. La energía de emisión es de 5 eV y el ángulo de scattering es de  $-4^\circ$ .

binaria en todo momento. Este comportamiento fue observado por Brauner, Briggs y Klar, en sus estudios pioneros sobre ionización del átomo de hidrógeno por impacto de

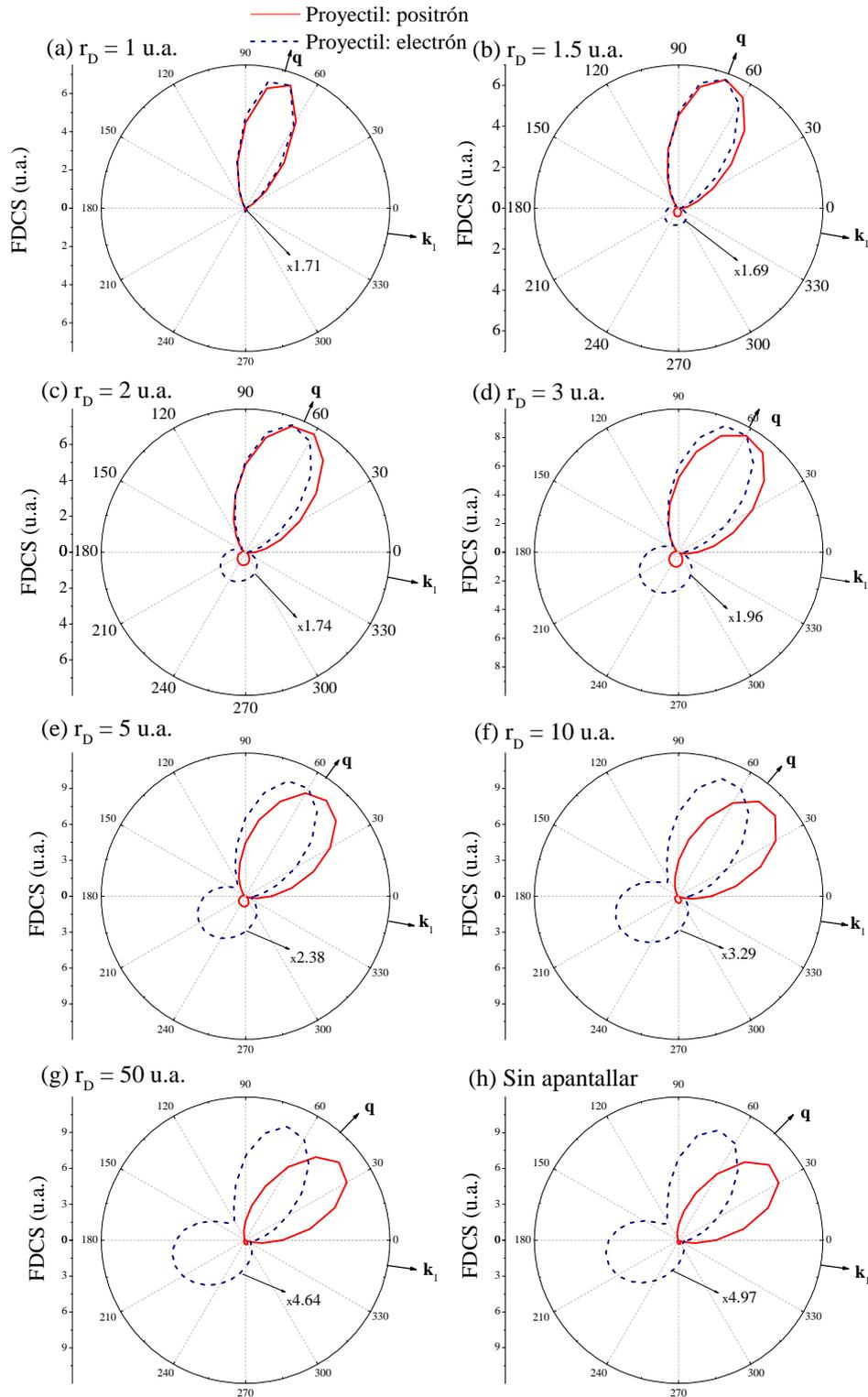


Figura 5.17: Ídem 5.16 para un ángulo de scattering de  $-10^\circ$ .

partículas livianas [43], el cual fue interpretado en términos de la atracción/repulsión entre las partículas en el continuo. Por otra parte, al igual que para impacto por electrones, se observa un corrimiento del pico binario, respecto de la dirección del momento transferido, pero hacia ángulos menores acercándose a la dirección del momento final del proyectil  $\mathbf{k}_1$ ,

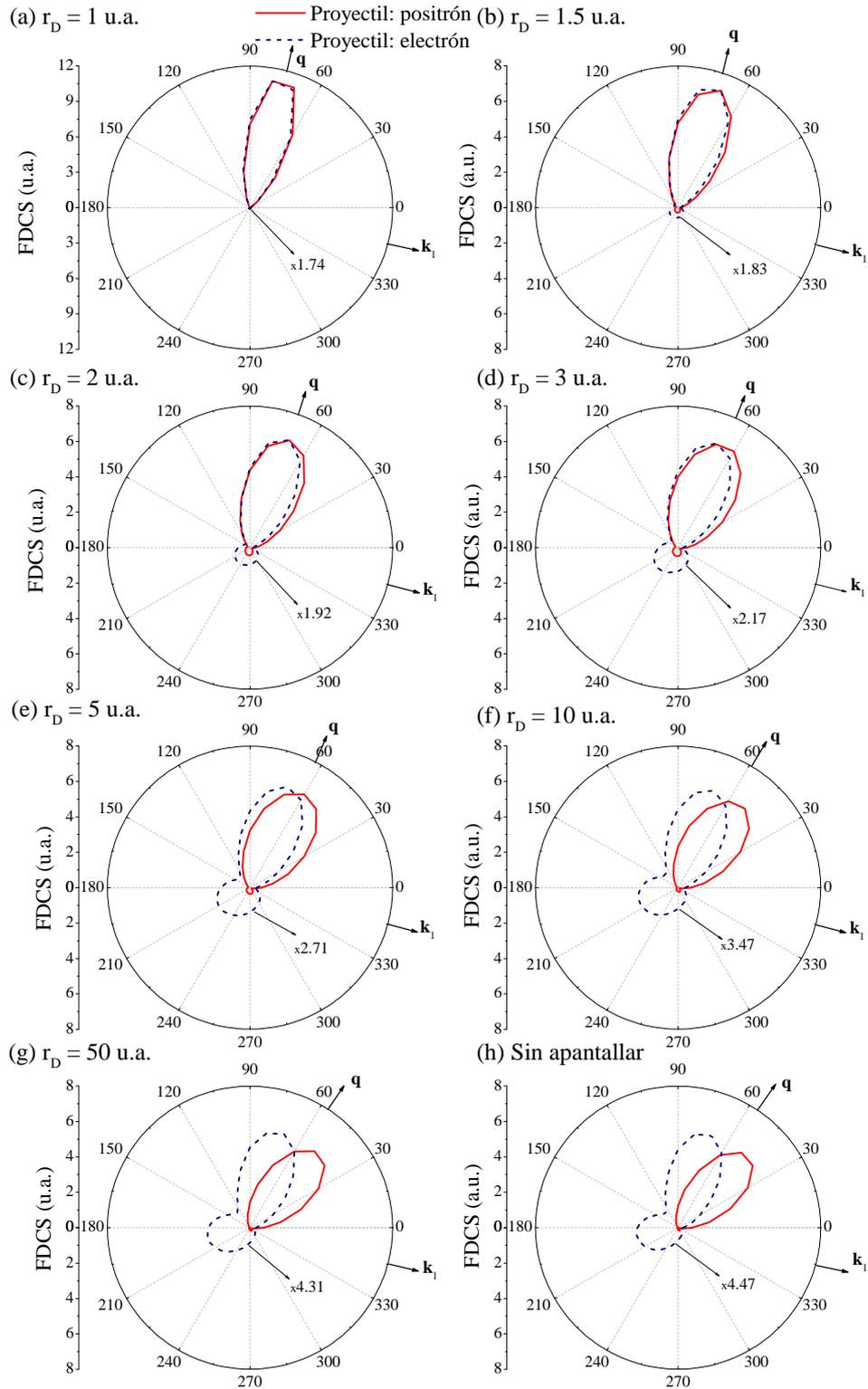


Figura 5.18: Ídem 5.16 para un ángulo de scattering de  $-15^\circ$ .

indicando el rol importante que juega la PCI, sobre todo para grandes radios de Debye. Nuevamente, a medida que se aumenta el apantallamiento, este corrimiento es cada vez menor. Además, para el menor radio de Debye considerado (1 u.a.), la magnitud de la FDCS es un orden de magnitud menor que para el caso de  $r_D = 1.5$  u.a., y siendo cada

vez mayor a medida que disminuye el apantallamiento.

En la Figura 5.17 se presentan las FDCSs para un ángulo de scattering del proyectil de  $-10^\circ$ . En este caso, se observa un comportamiento muy similar al anterior para proyectiles positrones, con una estructura de recoil imperceptible para grandes radios de Debye. A medida que se aumenta el apantallamiento los lóbulos binarios, para proyectiles positrones y electrones, tienden hacia la dirección del momento transferido, estando en un acuerdo para  $r_D = 1 \text{ u.a.}$ , más allá de la diferencia de magnitud.

Finalmente, en la Figura 5.18 se considera un ángulo de scattering de  $-15^\circ$ . Allí, se observa que la estructura de recoil presentada por los resultados de impacto por positrones es aún más imperceptible que para los casos de ángulos de scattering menores. Nuevamente, la influencia del signo de carga del proyectil es prácticamente nula para un radio de Debye de  $1 \text{ u.a.}$ , indicando la ausencia de interacción post-colisional.

### 5.3. Conclusiones

En este capítulo, se presentaron secciones eficaces plenamente diferenciales para la ionización del átomo de hidrógeno embebido en plasmas débilmente acoplados a energías de impacto de 80 y 150  $eV$ . Éstas fueron calculadas a través de la primera aproximación de Born, donde se consideró explícitamente el efecto de apantallamiento en la interacción entre los tres pares de partículas, mediante el potencial de Debye-Hückel.

Se hizo especial énfasis en analizar la sensibilidad de los picos binario y de recoil, tanto de su posición como ancho, en función del grado de apantallamiento. En primer lugar, considerando impacto por electrones, se observó que para radios de Debye pequeños, el pico binario refleja claramente el perfil de Compton del autoestado del blanco. En contraste, la estructura de recoil gana relevancia a medida que decrece el apantallamiento, dado que las colisiones secundarias tienen lugar cuando la ventana espacial para el intercambio de momento es suficiente. Además, los presentes resultados sugieren que la magnitud del pico binario, y de la FDCS en general, depende fuertemente de la diferencia entre los valores de momento transferido y momento final del electrón emitido.

En este contexto apantallado, se observó que se mantiene la ley de escala para la sección eficaz plenamente diferencial en función de la carga del núcleo, propuesta en el campo de doble fotoionización, y exhibida también para impacto por electrones sobre iones del tipo H o He.

En comparación con resultados por impacto por positrón, se observó que la interacción post-colisional tiende a perder relevancia a medida que aumenta el apantallamiento del entorno, además de un incremento de magnitud si se considera una carga positiva del proyectil.

Estos resultados, en su conjunto, proveen un conocimiento de los mecanismos físicos que median en los procesos de emisión electrónica en plasmas débilmente acoplados y, por

---

lo tanto, se espera que sean relevantes en contextos de plasmas de laboratorio y astrofísicos. Además, el tratamiento teórico introducido puede ser extendido directamente a blancos más complejos, siempre que se trabaje sobre la aproximación de un electrón activo.



# Capítulo 6

## Conclusiones Generales

En la presente tesis se estudió el proceso de simple ionización de blancos de interés biológico y en la física de plasmas por impacto de partículas livianas. En primer lugar, se presentó el método de integración utilizado para el cálculo de amplitudes de transición y se contrastó los resultados de la TDCS para el blanco atómico  $H$ . Allí, se observó un gran acuerdo entre la aproximación CDW-EIS y los datos experimentales que sirvieron para validar dicha metodología.

Luego, se dispuso a estudiar la simple ionización de la molécula de  $H_2O$  por impacto de electrones a través de dos modelos monocéntricos. Se encontró que considerar al ion molecular como un único centro de carga  $+1$  en el estado final del proceso de colisión describe bien las estructuras experimentales para una energía de  $81 eV$ , pero comienza a fallar en la predicción de la estructura de recoil cuando la energía de impacto es de  $65 eV$ . Incrementando la información del ion remanente en el estado final, a través de un promedio esférico del potencial anisotrópico molecular, se logró mejorar dicha descripción pero solo para momentos transferidos bajos.

Por otra parte, del estudio de impacto por positrón, se identificó una estructura binaria de dos picos en la TDCS de ionización de  $H_2O$ , no presente en el caso de electrones, lo que sugiere una gran dependencia con la interacción post-colisional, incluida de manera explícita en estos modelos.

Posteriormente, se aplicaron ambos modelos monocéntricos a la simple ionización de  $C_4H_8O$  por impacto de electrones a una energía de  $250 eV$ . Se observó un buen acuerdo con las estructuras experimentales, principalmente para el segundo modelo, sugiriendo que promediar esféricamente el potencial anisotrópico describe mejor los mecanismos físicos involucrados en este proceso, respecto de considerar un único ion de carga  $+1$ .

De la aplicación de modelos monocéntricos se fueron encontrando limitaciones, principalmente al aumentar la complejidad del blanco molecular y para momentos transferidos altos. En este sentido, se introdujo una aproximación multicéntrica a la descripción del ion molecular en el estado final del proceso de colisión, la cual puede ser aplicada a cualquier molécula. La misma fue implementada para estudiar la simple ionización de moléculas

orientadas de  $H_2$  a una energía de impacto de  $54 \text{ eV}$  por impacto de electrones. Allí, se observó que este modelo mejora la descripción de las estructuras experimentales respecto de los modelos monocéntricos para condiciones energéticas simétricas de salida.

En este contexto, se espera en etapas futuras poder aplicar este modelo para moléculas complejas, donde la naturaleza multicéntrica del blanco tenga aún más influencia en las estructuras de las secciones eficaces plenamente diferenciales.

Por último, se estudió la ionización del átomo de hidrógeno embebido en plasmas débilmente acoplados. Se modeló la interacción entre todas las partículas mediante el potencial de Debye-Hückel, el cual incluye el apantallamiento del medio a través de un parámetro espacial. En este sentido, se calcularon secciones eficaces plenamente diferenciales por impacto de partículas livianas, observando una gran dependencia en las estructuras de pico binario y de retroceso con el grado de apantallamiento del medio. De la comparación entre proyectiles electrones y positrones se encontró nuevamente que la interacción post-colisional juega un papel más que importante en la descripción de estos procesos de colisión. Asimismo, se verificó que la ley de escala obtenida en el contexto de doble fotoionización es válida también en el caso de procesos  $(e,2e)$  en contextos apantallados.

# Bibliografía

1. Von Sonntag, C. *The Chemical Basis of Radiation Biology* (Taylor y Francis, London, 1987).
2. Michael, B. D. y O'Neill, P. A. “[A sting in the tail of electron tracks](#)”. *Science* **287**, 1603 (2000).
3. Von Sonntag, C. *Free-Radical-Induced DNA Damage and Its Repair: A Chemical Perspective* (Springer-Verlag, Berlin, 2006).
4. Pimblott, S. M. y LaVerne, J. A. “[Production of low-energy electrons by ionizing radiation](#)”. *Radiat. Phys. Chem.* **76**, 1244 (2007).
5. Boudaiffa, B., Cloutier, P., Hunting, D., Huels, M. A. y Sanche, L. “[Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy \(3 to 20 eV\) electrons](#)”. *Science* **287**, 1658 (2000).
6. Huels, M. A., Boudaiffa, B., Cloutier, P., Hunting, D. y Sanche, L. “[Single, Double, and Multiple Double Strand Breaks Induced in DNA by 3-100 eV Electrons](#)”. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4467 (2003).
7. Solov'yov, A. V. *Nanoscale Insights into Ion-Beam Cancer Therapy* (Springer International Publishing, Cham, Switzerland, 2017).
8. Alizadeh, E., Sanz, A. G., Garcia, G. y Sanche, L. “[Radiation damage to DNA: the indirect effect of low-energy electrons](#)”. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 820 (2013).
9. Muehllehner, G. y Karp, J. S. “[Positron emission tomography](#)”. *Phys. Med. Biol.* **51**, R117 (2006).
10. Council, N. R. *Plasma Science: From Fundamental Research to Technical Applications* (The National Academies Press, Washington, DC, 1995).
11. Hurricane, O. A., Patel, P. K., Betti, R., Froula, D. H., Regan, S. P., Slutz, S. A., Gomez, M. R. y Sweeney, M. A. “[Physics principles of inertial confinement fusion and U.S. program overview](#)”. *Rev. Mod. Phys.* **95**, 025005 (2023).
12. Abu-Shawareb, H. *et al.* “[Achievement of Target Gain Larger than Unity in an Inertial Fusion Experiment](#)”. *Phys. Rev. Lett.* **132**, 065102 (2024).

13. Salzmann, D. *Atomic physics in hot plasmas* (Oxford University Press, Oxford, 1998).
14. Amaldi Jr., U., Egidi, A., Marcoreno, R. y Pizzella, G. “Use of a Two Channeltron Coincidence in a New Line of Research in Atomic Physics”. *Rev. Sci. Instrum.* **40**, 1001 (1969).
15. Ehrhardt, H., Schulz, M., Tekaas, T. y Willmann, K. “Ionization of Helium: Angular correlation of the scattered and ejected electrons”. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 89 (1969).
16. Patel, M., Harvey, M., Sakaamini, A. y Murray, A. J. “Evolution of the xenon (e, 2e) differential cross section from a coplanar geometry to the perpendicular plane in the intermediate-energy regime”. *Phys. Rev. A* **105**, 032818 (2022).
17. Patel, M. y Murray, A. J. “Measurement of argon (e, 2e) differential cross sections in the perpendicular plane from 5 to 200 eV above the ionization threshold”. *Phys. Rev. A* **105**, 042815 (2022).
18. Murray, A. J. y Rogers, J. “Measurement of Kr (e, 2e) differential cross sections in the perpendicular plane from 2 to 120 eV above the ionization threshold”. *Phys. Rev. A* **107**, 062807 (2023).
19. Milne-Brownlie, D. S., Cavanagh, S. J., Lohmann, B., Champion, C., Hervieux, P. A. y Hanssen, J. “Dynamics in electron-impact ionization of H<sub>2</sub>O”. *Phys. Rev. A* **69**, 032701 (2004).
20. Kaiser, C., Spieker, D., Gao, J., Hussey, M., Murray, A. y Madison, D. H. “Coplanar symmetric and asymmetric electron impact ionization studies from the 1b<sub>1</sub> state of H<sub>2</sub>O at low to intermediate impact energies”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **40**, 2563 (2007).
21. Nixon, K. L., Murray, A. J., Al-Hagan, O., Madison, D. H. y Ning, C. “Low-energy symmetric coplanar and symmetric non-coplanar (e,2e) studies from the 3a<sub>1</sub> state of H<sub>2</sub>O”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **43**, 035201 (2010).
22. Colyer, C. J., Bellm, S. M., Lohmann, B., Hanne, G. F., Al-hagan, O., Madison, D. H. y Ning, C. G. “Dynamical (e, 2e) studies using tetrahydrofuran as a DNA analog”. *J. Chem. Phys.* **133**, 124302 (2010).
23. Builth-Williams, J. D., Bellm, S. M., Jones, D. B., Chaluvadi, H., Madison, D. H., Ning, C. G., Lohmann, B. y Brunger, M. J. “Experimental and theoretical investigation of the triple differential cross section for electron impact ionization of pyrimidine molecules”. *J. Chem. Phys.* **136**, 024304 (2012).
24. Bellm, S. M., Colyer, C. J., Lohmann, B. y Champion, C. “Experimental and theoretical study of the triple-differential cross section for electron-impact ionization of thymine molecules”. *Phys. Rev. A* **85**, 022710 (2012).

25. Jones, D. B., Builth-Williams, J. D., Bellm, S. M., Chiari, L., Chaluvadi, H., Madison, D. H., Ning, C. G., Lohmann, B., Ingólfsson, O. y Brunger, M. J. “[Dynamical \(e,2e\) investigations of tetrahydrofuran and tetrahydrofurfuryl alcohol as DNA analogues](#)”. *Chem. Phys. Lett.* **572**, 32 (2013).
26. Ullrich, J., Moshhammer, R., Dorn, A., Dörner, R., Schmidt, L. P. H. y Schmidt-Böcking, H. “[Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: reaction-microscopes](#)”. *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1463 (2003).
27. Ren, X., Pflüger, T., Xu, S., Colgan, J., Pindzola, M. S., Senftleben, A., Ullrich, J. y Dorn, A. “[Strong Molecular Alignment Dependence of H<sub>2</sub> Electron Impact Ionization Dynamics](#)”. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 123202 (2012).
28. Ren, X., Amami, S., Hossen, K., Ali, E., Ning, C., Colgan, J., Madison, D. y Dorn, A. “[Electron-impact ionization of H<sub>2</sub>O at low projectile energy: Internormalized triple-differential cross sections in three-dimensional kinematics](#)”. *Phys. Rev. A* **95**, 022701 (2017).
29. Zhou, J., Ali, E., Gong, M., Jia, S., Li, Y., Wang, Y., Zhang, Z., Xue, X., Fursa, D. V., Bray, I., Chen, X., Madison, D., Dorn, A. y Ren, X. “[Absolute triple differential cross sections for low-energy electron impact ionization of biochemically relevant systems: Water, tetrahydrofuran, and hydrated tetrahydrofuran](#)”. *Phys. Rev. A* **104**, 012817 (2021).
30. Wang, E., Ren, X., Gong, M., Ali, E., Wang, Z., Ma, C., Madison, D., Chen, X. y Dorn, A. “[Triple-differential cross sections for \(e, 2e\) electron-impact ionization dynamics of tetrahydrofuran at low projectile energy](#)”. *Phys. Rev. A* **102**, 062813 (2020).
31. Xue, X., Mootheril, D. M., Ali, E., Gong, M., Jia, S., Zhou, J., Wang, E., Li, J., Chen, X., Madison, D., Dorn, A. y Ren, X. “[Triple-differential cross sections in three-dimensional kinematics for electron-impact-ionization dynamics of tetrahydrofuran at 250-eV projectile energy](#)”. *Phys. Rev. A* **106**, 042803 (2022).
32. Ren, X., Al Maalouf, E. J., Dorn, A. y Denifl, S. “[Direct evidence of two interatomic relaxation mechanisms in argon dimers ionized by electron impact](#)”. *Nat. Comm.* **7**, 11093 (2016).
33. DuBois, R. D. y Tökesi, K. “[Differential Studies of Argon Particle and Antiparticle Interactions: Present Status and Future Possibilities](#)”. *Atoms* **11**, 151 (2023).
34. Kövér, Á. y Laricchia, G. “[Triply Differential Study of Positron Impact Ionization of H<sub>2</sub>](#)”. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5309 (1998).
35. Arcidiacono, C., Kövér, Á. y Laricchia, G. “[Energy-Sharing Asymmetries in Ionization by Positron Impact](#)”. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 223202 (2005).

36. De Lucio, O. G., Gavin, J. y DuBois, R. D. “Differential Electron Emission for Single and Multiple Ionization of Argon by 500 eV Positrons”. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 243201 (2006).
37. De Lucio, O. G., Otranto, S., Olson, R. E. y DuBois, R. D. “Triply Differential Single Ionization of Argon: Charge Effects for Positron and Electron Impact”. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 163201 (2010).
38. Gavin, J., de Lucio, O. G. y DuBois, R. D. “Triply differential measurements of single ionization of argon by 1-keV positron and electron impact”. *Phys. Rev. A* **95**, 062703 (2017).
39. DuBois, R. D. y de Lucio, O. G. “Triply Differential Positron and Electron Impact Ionization of Argon: Systematic Features and Scaling”. *Atoms* **9**, 78 (2021).
40. De Lucio, O. G. y DuBois, R. D. “Differential studies and projectile charge effects in ionization of molecular nitrogen by positron and electron impact”. *Phys. Rev. A* **93**, 032710 (2016).
41. Byron, F. W. y Joachain, C. J. “Theory of (e, 2e) reactions”. *Phys. Rep.* **179**, 211 (1989).
42. Madison, D. H. y Al-Hagan, O. “The Distorted-Wave Born Approach for Calculating Electron-Impact Ionization of Molecules”. *Journal of Atomic and Molecular Physics* **2010**, 367180 (2010).
43. Brauner, M., Briggs, J. S. y Klar, H. “Triply-differential cross sections for ionisation of hydrogen atoms by electrons and positrons”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **22**, 2265 (1989).
44. Champion, C., Dal Cappello, C., Houamer, S. y Mansouri, A. “Single ionization of the water molecule by electron impact: Angular distributions at low incident energy”. *Phys. Rev. A* **73**, 012717 (2006).
45. De Sanctis, M. L., Politis, M. F., Vuilleumier, R., Stia, C. R. y Fojón, O. A. “Theoretical study of the ionization of liquid water from its several initial orbitals by fast electron impact”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **48**, 155201 (2015).
46. Rescigno, T. N., Baertschy, M., Isaacs, W. A. y McCurdy, C. W. “Collisional breakup in a quantum system of three charged particles”. *Science* **286**, 2474 (1999).
47. Bray, I. “Low-energy electron-impact ionization of atomic hydrogen with equal energy outgoing electrons”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **33**, 581 (2000).
48. Colgan, J. y Pindzola, M. S. “Double- and triple-differential cross sections for the low-energy electron-impact ionization of hydrogen”. *Phys. Rev. A* **74**, 012713 (2006).

49. Colgan, J., Foster, M., Pindzola, M. S., Bray, I., Stelbovics, A. T. y Fursa, D. V. “Triple differential cross sections for the electron-impact ionization of helium at 102 eV incident energy”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **42**, 145002 (2009).
50. Bray, I., Fursa, D. V., Kadyrov, A. S. y Stelbovics, A. T. “Single ionization of helium by electron impact”. *Phys. Rev. A* **81**, 062704 (2010).
51. Pindzola, M. S., Robicheaux, F., Loch, S. D., Berengut, J. C., Topcu, T., Colgan, J., Foster, M., Griffin, D. C., Ballance, C. P., Schultz, D. R., Minami, T., Badnell, N. R., Witthoeft, M. C., Plante, D. R., Mitnik, D. M., Ludlow, J. A. y Kleiman, U. “The time-dependent close-coupling method for atomic and molecular collision processes”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **40**, R39 (2007).
52. Granados-Castro, C. y Ancarani, L. U. “Electron impact ionization of the outer valence orbital  $1t_2$  of  $\text{CH}_4$ ”. *Eur. Phys. J. D* **71**, 65 (2017).
53. McDowell, M. R. C. y Coleman, J. P. *Introduction to the Theory of Ion-Atom Collisions* (North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1970).
54. Gell-Mann, M. y Goldberger, M. L. “The Formal Theory of Scattering”. *Phys. Rev. A* **91**, 398 (1953).
55. Joachain, C. J. *Quantum Collision Theory* (North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1975).
56. Crothers, D. S. F. y Dubé, L. J. “Continuum Distorted Wave Methods in Ion-Atom Collisions”. *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics* **30**, 287 (1992).
57. Bransden, B. H. y Joachain, C. J. *Physics of Atoms and Molecules* (Pearson Education Limited, England, 2003).
58. Klar, H. “Asymptotic separability of three-body continuum wave functions for Coulomb systems”. *Z. Phys. D At., Mol. and Clusters* **16**, 231 (1990).
59. Abramowitz, M. y Stegun, I. A. *Handbook of Mathematical Functions* (National Bureau of Standards, Washington D.C., US, 1970).
60. Garibotti, C. R. y Miraglia, J. E. “Ionization and electron capture to the continuum in the  $\text{H}^+$ -hydrogen-atom collision”. *Phys. Rev. A* **21**, 572 (1980).
61. Bethe, H. “Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie”. *Ann. der Physik* **397**, 325 (1930).
62. Fainstein, P. D., Ponce, V. H. y Rivarola, R. D. “Two-centre effects in ionization by ion impact”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **24**, 3091 (1991).
63. Gulyás, L., Fainstein, P. D. y Salin, A. “CDW-EIS theory of ionization by ion impact with Hartree-Fock description of the target”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **28**, 245 (1995).

64. Rodríguez, V. D., Wang, Y. D. y Lin, C. D. “Theory of longitudinal recoil-ion momentum distribution in ion-atom ionization”. *Phys. Rev. A* **52**, R9(R) (1995).
65. Sanchez, M. D., Cravero, W. R. y Garibotti, C. R. “Internuclear potential effects on the triply differential cross section for ion-atom ionization”. *Phys. Rev. A* **61**, 062709 (2000).
66. Miraglia, J. E. y Gravielle, M. S. “Ionization of the He, Ne, Ar, Kr, and Xe isoelectronic series by proton impact”. *Phys. Rev. A* **78**, 052705 (2008).
67. Miraglia, J. E. “Ionization of He, Ne, Ar, Kr, and Xe by proton impact: Single differential distributions in energy and angles”. *Phys. Rev. A* **79**, 022708 (2009).
68. Miraglia, J. E. y Gravielle, M. S. “Ionization of He, Ne, Ar, Kr, and Xe by impact of He<sup>+</sup> ions”. *Phys. Rev. A* **81**, 042709 (2010).
69. Montanari, C. C. y Miraglia, J. E. “Multiple ionization of argon by helium ions”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **49**, 175203 (2016).
70. Esponda, N. J., Quinto, M. A., Rivarola, R. D. y Monti, J. M. “Dynamic screening and two-center effects in neutral and partially dressed ion-atom collisions”. *Phys. Rev. A* **105**, 032817 (2022).
71. Rojas, M. F., Quinto, M. A., Rivarola, R. D. y Monti, J. M. “Dynamic effective charge in the continuum of the CDW-EIS model for ionization in ion-atom collisions: angular and energy dependence”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **56**, 125201 (2023).
72. Champion, C., Quinto, M. A., Monti, J. M., Galassi, M. E., Weck, P. F., Fojón, O. A., Hanssen, J. y Rivarola, R. D. “Water versus DNA: new insights into proton track-structure modelling in radiobiology and radiotherapy”. *Phys. Med. Biol.* **60**, 7805 (2015).
73. Bhattacharjee, S., Biswas, S., Monti, J. M., Rivarola, R. D. y Tribedi, L. C. “Double-differential cross section for ionization of H<sub>2</sub>O molecules by 4-MeV/u C<sup>6+</sup> and Si<sup>13+</sup> ions”. *Phys. Rev. A* **96**, 052707 (2017).
74. Bhogale, A., Bhattacharjee, S., Roy Chowdhury, M., Bagdia, C., Rojas, M. F., Monti, J. M., Jorge, A., Horbatsch, M., Kirchner, T., Rivarola, R. D. y Tribedi, L. C. “Electron emission from water vapor under the impact of 250-keV protons”. *Phys. Rev. A* **105**, 062822 (2022).
75. Jones, S. y Madison, D. H. “Evidence of Initial-State Two-Center Effects for (e, 2e) Reactions”. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2886 (1998).
76. Jones, S. y Madison, D. H. “Ionization of hydrogen atoms by fast electrons”. *Phys. Rev. A* **62**, 042701 (2000).

77. Otranto, S. “Initial-state correlation in the electron-impact ionization of argon”. *Phys. Rev. A* **79**, 012705 (2009).
78. Otranto, S. y Olson, R. E. “Light-particle single ionization of argon: Influence of the projectile charge sign”. *Phys. Rev. A* **80**, 012714 (2009).
79. Landau, L. D. y Lifshitz, E. M. *Quantum Mechanics Non-Relativistic Theory* (Pergamon Press, Oxford, England, 1977).
80. Messiah, A. *Quantum Mechanics, Vol. 3* (North Holland, Amsterdam, 1961).
81. Lepage, G. P. “A New Algorithm for Adaptive Multidimensional Integration”. *Journal of Computational Physics* **27**, 192 (1978).
82. Lepage, G. P. *VEGAS: An Adaptive Multidimensional Integration Program* (Publication CLNS-80/447, Cornell University, New York, 1980).
83. Hahn, T. “CUBA — a library for multidimensional numerical integration”. *Computer Physics Communications* **168**, 78 (2005).
84. Ehrhardt, H., Jung, K., Knoth, G. y Schlemmer, P. “Differential Cross Sections of Direct Single Electron Impact Ionization”. *Z. Phys. D At., Mol. and Clusters* **1**, 3 (1986).
85. Ehrhardt, H. y Röder, J. *Recent Absolute (e, 2e) Measurements on Atomic Hydrogen and Helium at Low and Intermediate Energies* (in Coincidence Studies of Electron, Photon Impact Ionization, Physics of Atoms y Molecules, Springer, Boston, MA, 1997).
86. Jung, K., Schubert, E., Paul, D. A. L. y Ehrhardt, H. “Angular correlation of outgoing electrons following ionization of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> by electron impact”. *J. Phys. B: Atom., Molec. Phys.* **8**, 1330 (1975).
87. Cherid, M., Lahmam-Bennani, A., Duguet, A., Zuraes, R. W., Lucchese, R. R., Dal Cappello, M. C. y Dal Cappello, C. “Triple differential cross sections for molecular hydrogen, both under Bethe ridge conditions and in the dipolar regime. Experiments and theory”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **22**, 3483 (1989).
88. Avaldi, L., Camilloni, R., Fainelli, E. y Stefani, G. “Ionization of the N<sub>2</sub> 3σ<sub>g</sub> orbital by electron impact studied by asymmetric (e,2e) experiments”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **25**, 3551 (1992).
89. Doering, J. P. y Yang, J. “Asymmetric (e,2e) study of the 100-eV ionization of the 3σ<sub>g</sub> and 1π<sub>u</sub> molecular orbitals of N<sub>2</sub>”. *Phys. Rev. A* **54**, 3977 (1996).
90. Rioual, S., Nguyen Vien, G. y Pochat, A. “Ionization in coplanar symmetric (e,2e) experiments of N<sub>2</sub> and CO at intermediate energies”. *Phys. Rev. A* **54**, 4968 (1996).
91. Cavanagh, S. J. y Lohmann, B. “Coplanar asymmetric (e, 2e) measurements of ionization of N<sub>2</sub>O”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **32**, L261 (1999).

92. Yang, J. y Doering, J. P. “Asymmetric (e,2e) study of the 100-eV ionization of the  $1\pi_g$ ,  $1\pi_u$  and  $3\sigma_g$  molecular orbitals of  $O_2$ ”. *Phys. Rev. A* **63**, 032717 (2001).
93. Ren, X., Pflüger, T., Weyland, M., Baek, W. Y., Rabus, H., Ullrich, J. y Dorn, A. “An (e, 2e + ion) study of low-energy electron-impact ionization and fragmentation of tetrahydrofuran with high mass and energy resolutions”. *J. Chem. Phys.* **141**, 134314 (2014).
94. Tóth, I., Campeanu, R. I. y Nagy, L. “Triple differential cross sections for the ionization of water by electron and positron impact”. *Eur. Phys. J. D* **66**, 21 (2012).
95. Singh, P., Purohit, G., Champion, C. y Patidar, V. “Electron- and positron-induced ionization of water molecules: Theory versus experiment at the triply differential scale”. *Phys. Rev. A* **89**, 032714 (2014).
96. Gong, M., Li, X., Zhang, S. B., Niu, S., Ren, X., Wang, E., Dorn, A. y Chen, X. “Multicenter three-distorted-wave approach to three-dimensional images for electron-impact-ionization dynamics of molecules: Overall agreement with experiment”. *Phys. Rev. A* **98**, 042710 (2018).
97. Al-Hagan, O., Kaiser, C., Madison, D. y Murray, A. J. “Atomic and molecular signatures for charged-particle ionization”. *Nature Physics* **5**, 59 (2008).
98. Fernández Menchero, L. y Otranto, S. “Single ionization of  $CH_4$  by bare ions: Fully differential cross sections”. *Phys. Rev. A* **82**, 022712 (2010).
99. Fernández Menchero, L. y Otranto, S. “Fully and double differential cross sections for the single ionization of  $H_2O$  by bare ion impact”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **47**, 035205 (2014).
100. El Mir, R., Staicu Casasgrande, E. M., Naja, A., Dal Cappello, C., Houamer, S. y El Omar, F. “Triple differential cross sections for the ionization of the valence states of  $NH_3$  by electron impact”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **48**, 175202 (2015).
101. El Mir, R., Kaja, K., Naja, A., Staicu Casasgrande, E. M., Houamer, S. y Dal Cappello, C. “New investigation of the electron-impact ionization of the intermediate valence state of ammonia”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **54**, 015201 (2021).
102. Khatir, T., Houamer, S. y Dal Cappello, C. “Theoretical study of the collision dynamics in (e,2e) reactions”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **52**, 245201 (2019).
103. Salvat, F., Fernández-Varea, J. M. y Williamson Jr., W. “Accurate numerical solution of the radial Schrödinger and Dirac wave equations”. *Comput. Phys. Commun.* **90**, 161 (1995).

104. Moccia, R. “One-Center Basis Set SCF MO’s. III. H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, and HCl”. *J. Chem. Phys.* **40**, 2186 (1964).
105. Schutten, J., de Heer, F. J., Moustafa, H. R., Boerboom, A. J. H. y Kistenmaker, J. “Gross and Partial Ionization Cross Sections for Electrons on Water Vapor in the Energy Range 0.1–20 keV”. *J. Chem. Phys.* **44**, 3924 (1966).
106. Bolorizadeh, M. A. y Rudd, M. E. “Angular and energy dependence of cross sections for ejection of electrons from water vapor. I. 50–2000-eV electron impact”. *Phys. Rev. A* **33**, 882 (1985).
107. Tóth, I., Campeanu, R. I., V. Chis, V. y Nagy, L. “Ionization of the water molecule by electron and positron impact”. *J. Phys: Conf. Ser.* **199**, 012018 (2010).
108. Ward, S. J. y Macek, J. H. “Wave functions for continuum states of charged fragments”. *Phys. Rev. A* **49**, 1049 (1994).
109. Berakdar, J. “Asymmetric Formation of Positronium Continuum States Following Positron-Impact Ionization of H<sub>2</sub>”. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1393 (1998).
110. Kövér, Á., Paludan, K. y Laricchia, G. “Triply differential ionization cross-section of H<sub>2</sub> by 50 eV impact-energy positrons”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **34**, L219 (2001).
111. Fiol, J., Rodríguez, V. D. y Barrachina, R. O. “Electron capture to the continuum by proton and positron impact”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **34**, 933 (2001).
112. Ali, E., Chakraborty, H. S. y Madison, D. H. “Improved theoretical calculations for electron-impact ionization of DNA analogue molecules”. *J. Chem. Phys.* **152**, 124303 (2020).
113. Gianturco, F. A. y Jain, A. “The theory of electron scattering from polyatomic molecules”. *Phys. Rep.* **143**, 347 (1986).
114. Ning, C. G., Huang, Y. R., Zhang, S. F., Deng, J. K., Liu, K., Luo, Z. H. y Wang, F. “Experimental and Theoretical Electron Momentum Spectroscopic Study of the Valence Electronic Structure of Tetrahydrofuran under Pseudorotation”. *J. Phys. Chem. A* **112**, 11078 (2008).
115. Barca, G. M. J. *et al.* “Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system”. *The Journal of Chemical Physics* **152**, 154102 (2020).
116. Hossen, K., Ren, X., Wang, E., Gong, M., Li, X., Zhang, S. B., Chen, X. y Dorn, A. “Triple-differential cross sections for single ionization of CO<sub>2</sub> by 100 eV electron impact”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **51**, 215201 (2018).

117. Dürr, M., Dimopoulou, C., Dorn, A., Najjari, B., Bray, I., Fursa, D. V., Chen, Z., Madison, D. H., Bartschat, K. y Ullrich, J. “Single ionization of helium by 102 eV electron impact: three-dimensional images for electron emission”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **39**, 4097 (2006).
118. Loch, S. D., Favreau, C. J. y Pindzola, M. S. “Electron-impact ionization of the Si atom”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **52**, 055205 (2019).
119. Pindzola, M. S. y Loch, S. D. “Electron-impact ionization of the Kr atom”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **52**, 245205 (2019).
120. Pindzola, M. S., Robicheaux, F., Loch, S. D. y Colgan, J. P. “Electron-impact ionization of H<sub>2</sub> using a time-dependent close-coupling method”. *Phys. Rev. A* **73**, 052706 (2006).
121. Colgan, J., Pindzola, M. S., Robicheaux, F., Kaiser, C., Murray, A. J. y Madison, D. H. “Differential Cross Sections for the Ionization of Oriented H<sub>2</sub> Molecules by Electron Impact”. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 233201 (2008).
122. Zammit, M. C., Savage, J. S., Fursa, D. V. y Bray, I. “Complete Solution of Electronic Excitation and Ionization in Electron-Hydrogen Molecule Scattering”. *Phys. Rev. Lett.* **116**, 233201 (2016).
123. Zhang, S. B., Li, X. Y., Wang, J. G., Qu, Y. Z. y Chen, X. “Multicenter distorted-wave method for fast-electron-impact single ionization of molecules”. *Phys. Rev. A* **89**, 052711 (2014).
124. Ali, E. y Madison, D. “Multicenter distorted-wave approach for electron-impact ionization of molecules”. *Phys. Rev. A* **100**, 012712 (2019).
125. Chuluunbaatar, O. y Joulakian, B. “Three-centre continuum wavefunction: application to the (e, 2e) simple ionization of the 1π<sub>g</sub>, 1π<sub>u</sub> and 3σ<sub>u</sub> molecular orbitals of CO<sub>2</sub> by fast electron impact”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **43**, 155201 (2010).
126. Li, X., Gong, M., Liu, L., Wu, Y., Wang, J., Qu, Y. y Chen, X. “Calculation of (e, 2e) triple-differential cross sections of formic acid: An application of the multicenter distorted-wave method”. *Phys. Rev. A* **95**, 012703 (2017).
127. Joulakian, B., Hanssen, J., Rivarola, R. y Motassim, A. “Dissociative ionization of H<sub>2</sub><sup>+</sup> by fast-electron impact: Use of a two-center continuum wave function”. *Phys. Rev. A* **54**, 1473 (1996).
128. Chuluunbaatar, O., Joulakian, B. B., Tsookhuu, K. y Vinitzky, S. I. “Modified two-centre continuum wavefunction: application to the dissociative ionization of H<sub>2</sub><sup>+</sup> by fast electrons”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **37**, 2607 (2004).

129. Senftleben, A., Al-Hagan, O., Pflüger, T., Ren, X., Madison, D., Dorn, A. y Ullrich, J. “Fivefold differential cross sections for ground-state ionization of aligned  $H_2$  by electron impact”. *J. Chem. Phys.* **133**, 204302 (2005).
130. Senftleben, A., Pflüger, T., Ren, X., Najjari, B., Dorn, A. y Ullrich, J. “Tuning the internuclear distance in ionization of  $H_2$ ”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **45**, 021001 (2012).
131. Miraglia, J. E., Bustamante, M. G. y Macri, P. A. “Approximate wave functions for two electrons in the continuum of a Coulomb charge”. *Phys. Rev. A* **60**, 4532 (1999).
132. Janev, R. K., Zhang, S. y Wang, J. “Review of quantum collision dynamics in Debye plasmas”. *Matter Radiat. Extremes* **1**, 237 (2016).
133. Zammit, M. C., Fursa, D. V. y Bray, I. “Convergent-close-coupling calculations for excitation and ionization processes of electron-hydrogen collisions in Debye plasmas”. *Phys. Rev. A* **82**, 052705 (2010).
134. Zammit, M. C., Fursa, D. V., Bray, I. y Janev, R. K. “Electron-helium scattering in Debye plasmas”. *Phys. Rev. A* **84**, 052705 (2011).
135. Qi, Y. Y., Ning, L. N., Wang, J. G. y Qu, Y. Z. “Plasma effect on fast-electron-impact-ionization from  $2p$  state of hydrogen-like ions”. *Phys. Plasmas* **20**, 123301 (2013).
136. Li, J., Zhang, S., Ye, B. J., Wang, J. G. y Janev, R. K. “Low energy electron-impact ionization of hydrogen atom for coplanar equal-energy-sharing kinematics in Debye plasmas”. *Phys. Plasmas* **23**, 123511 (2016).
137. Berakdar, J. y Briggs, J. S. “Three-Body Coulomb Continuum Problem”. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3799 (1994).
138. Rogers, F. J., Graboske Jr., H. C. y Harwood, D. J. “Bound Eigenstates of the Static Screened Coulomb Potential”. *Phys. Rev. A* **1**, 1577 (1970).
139. Jiao, L. G., Xie, H. H., Liu, A., Montgomery Jr., H. E. y Ho, Y. K. “Critical screening parameters and critical behaviors of one-electron systems with screened Coulomb potentials”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **54**, 175002 (2021).
140. Biggs, F., Mendelsohn, L. B. y Mann, J. B. “Hartree-Fock Compton profiles for the elements”. *At. Data Nucl. Data Tables* **16**, 201 (1975).
141. Kornberg, M. A. y Miraglia, J. E. “Scaling laws in double photoionization”. *Phys. Rev. A* **49**, 5120 (1994).
142. Stia, C. R., Fojón, O. A. y Rivarola, R. D. “Ionization of hydrogenic targets by electron impact. Scaling laws”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **33**, 1211 (2000).

143. Frapiccini, A. L., Rodríguez, K. V., Gasaneo, G. y Otranto, S. “[Electron impact single ionization of the He-isoelectronic sequence](#)”. *Braz. J. Phys.* **37**, 1115 (2007).
144. Qi, Y. Y., Wang, J. G. y Janev, R. K. “[Bound-bound transitions in hydrogenlike ions in Debye plasmas](#)”. *Phys. Rev. A* **78**, 062511 (2008).
145. Malcherek, A. W. y Briggs, J. S. “[The n-electron Coulomb continuum](#)”. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.* **30**, 4419 (1997).

# Apéndice A

## Problema de tres cuerpos Coulombianos

En un sistema de tres cuerpos Coulombianos de masas  $m_1, m_2, m_3$  y cargas  $Z_1e, Z_2e$  y  $Z_3e$ , el Hamiltoniano se puede escribir en unidades atómicas como

$$H = -\frac{1}{2m_1}\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{1}{2m_2}\nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{1}{2m_3}\nabla_{\mathbf{r}_3}^2 + \frac{Z_1Z_2}{r_{12}} + \frac{Z_2Z_3}{r_{23}} + \frac{Z_1Z_3}{r_{13}}. \quad (\text{A.1})$$

Para encontrar el autoestado de este Hamiltoniano resulta conveniente referirse al sistema centro de masa, introduciendo el par de vectores de Jacobi

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad (\text{A.2a})$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_3 - \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}. \quad (\text{A.2b})$$

En este nuevo sistema de coordenadas, el Hamiltoniano (A.1) se puede reescribir como

$$H = -\frac{1}{2\mu_{12}}\nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{1}{2\nu}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (\text{A.3})$$

donde la energía potencial queda acoplada

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{Z_1Z_2}{R} + \frac{Z_1Z_3}{\left|\mathbf{r} - \frac{m_2}{m_1+m_2}\mathbf{R}\right|} + \frac{Z_2Z_3}{\left|\mathbf{r} + \frac{m_1}{m_1+m_2}\mathbf{R}\right|}. \quad (\text{A.4})$$

Las masas reducidas se definen como  $\mu_{12} = (m_1m_2)/(m_1 + m_2)$  y  $\nu = (m_1 + m_2)m_3/M$ , siendo  $M = m_1 + m_2 + m_3$ . Considerando la ecuación de Schrödinger  $H\Psi = E\Psi$  y que la energía está dada por  $E = (1/2\mu_{12})K^2 + (1/2\nu)k^2$  se busca una solución que sea una onda plana modificada. Para ello, se define

$$\Psi = e^{i(\mathbf{K}\cdot\mathbf{R} + \mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}\tilde{\Psi}, \quad (\text{A.5})$$

que lleva a la ecuación

$$\left[ \frac{1}{2\mu_{12}} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{2\nu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \frac{i}{\mu_{12}} \mathbf{K} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} + \frac{i}{\nu} \mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} - V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \tilde{\Psi} = 0. \quad (\text{A.6})$$

El comportamiento asintótico de las soluciones  $\tilde{\Psi}$  está determinado por las derivadas de primer orden y los términos de la energía potencial en (A.6). Para determinar su forma analítica, se desprecian las derivadas de segundo orden y se propone

$$\tilde{\Psi} = e^{i\Phi}. \quad (\text{A.7})$$

De esta forma, se llega a la ecuación para la fase  $\Phi$

$$\left[ \frac{1}{\mu_{12}} \mathbf{K} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} + \frac{1}{\nu} \mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \right] \Phi = -\frac{Z_1 Z_2}{R} - \frac{Z_1 Z_3}{|\mathbf{R} - a\mathbf{r}|} - \frac{Z_2 Z_3}{|\mathbf{R} + b\mathbf{r}|}, \quad (\text{A.8})$$

siendo  $a = m_2/(m_1 + m_2)$  y  $b = m_1/(m_1 + m_2)$ .

Las soluciones a (A.8) se pueden escribir de la forma

$$\Phi = \phi_{12}^{\pm} + \phi_{23}^{\pm} + \phi_{13}^{\pm}, \quad (\text{A.9})$$

siendo

$$\phi_{ij}^{\pm} = \pm \frac{Z_i Z_j}{k_{ij}} \ln \left[ \alpha_{ij} \left( r_{ij} \mp \hat{\mathbf{k}}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right) \right], \quad (\text{A.10})$$

y los momentos relativos se definen a partir de los momentos conjugados a  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{r}$  mediante

$$\mathbf{k}_{23} = -\frac{\mathbf{k}}{\nu} - b \frac{\mathbf{K}}{\mu_{12}}, \quad (\text{A.11a})$$

$$\mathbf{k}_{13} = -\frac{\mathbf{k}}{\nu} + a \frac{\mathbf{K}}{\mu_{12}}, \quad (\text{A.11b})$$

$$\mathbf{k}_{12} = \frac{\mathbf{K}}{\mu_{12}}. \quad (\text{A.11c})$$

Los coeficientes  $\alpha_{ij}$  son constantes arbitrarias y los momentos  $\mathbf{K}$  y  $\mathbf{k}$  están dados en términos de las velocidades de Jacobi por  $\mathbf{K} = \mu_{12} \dot{\mathbf{R}}$  y  $\mathbf{k} = \nu \dot{\mathbf{r}}$ .

Las soluciones  $\phi_{ij}^{\pm}$  que se obtienen satisfacen condiciones de onda entrantes (+) o salientes (-). Estas fases muestran que la forma asintótica de las soluciones  $\tilde{\Psi}$  será un producto de funciones, cada una dependiente de sólo una de las coordenadas parabólicas generalizadas definidas por

$$\xi_k = r_{ij} + \hat{\mathbf{k}}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij}, \quad (\text{A.12a})$$

$$\eta_k = r_{ij} - \hat{\mathbf{k}}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij}. \quad (\text{A.12b})$$

De esta forma, se puede mostrar que la ecuación de onda para tres cuerpos Coulom-

bianos es asintóticamente separable en términos de estas coordenadas<sup>1</sup>.

Por lo tanto, es natural reemplazar en (A.6) las seis coordenadas cartesianas  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{r}$  por las seis coordenadas parabólicas generalizadas  $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \eta_1, \eta_2$  y  $\eta_3$ .

Si se considera el operador

$$D = \frac{1}{2\mu_{12}} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{2\nu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \frac{i}{\mu_{12}} \mathbf{K} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} + \frac{i}{\nu} \mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{r}}, \quad (\text{A.13})$$

en términos de estas nuevas coordenadas parabólicas y se procede a separarlo en dos partes  $D = D_0 + D_1$ , se puede reescribir (A.6) de la forma

$$\left[ D_0 - \frac{Z_1 Z_2}{R} - \frac{Z_1 Z_3}{|\mathbf{R} - a\mathbf{r}|} - \frac{Z_2 Z_3}{|\mathbf{R} + b\mathbf{r}|} \right] \tilde{\Psi} = -D_1 \tilde{\Psi}, \quad (\text{A.14})$$

donde  $D_0$  contiene todas las derivadas de primer y segundo orden respecto de una sola variable, mientras que  $D_1$  contiene todas las derivadas cruzadas de segundo orden.

El operador  $D_1$  puede ser visto como una perturbación que a primer orden se puede despreciar sin violar las condiciones de borde. Expresando entonces el lado izquierdo de (A.14) en términos de las coordenadas parabólicas se obtiene

$$\begin{aligned} & \left[ \frac{2}{\mu_{23}(\xi_1 + \eta_1)} \left( \frac{\partial}{\partial \xi_1} \xi_1 \frac{\partial}{\partial \xi_1} + \frac{\partial}{\partial \eta_1} \eta_1 \frac{\partial}{\partial \eta_1} \right) + \frac{2}{\mu_{13}(\xi_2 + \eta_2)} \left( \frac{\partial}{\partial \xi_2} \xi_2 \frac{\partial}{\partial \xi_2} + \frac{\partial}{\partial \eta_2} \eta_2 \frac{\partial}{\partial \eta_2} \right) \right. \\ & + \frac{2}{\mu_{12}(\xi_3 + \eta_3)} \left( \frac{\partial}{\partial \xi_3} \xi_3 \frac{\partial}{\partial \xi_3} + \frac{\partial}{\partial \eta_3} \eta_3 \frac{\partial}{\partial \eta_3} \right) + \frac{2ik_{23}}{\xi_1 + \eta_1} \left( \xi_1 \frac{\partial}{\partial \xi_1} - \eta_1 \frac{\partial}{\partial \eta_1} \right) \\ & + \frac{2ik_{13}}{\xi_2 + \eta_2} \left( \xi_2 \frac{\partial}{\partial \xi_2} - \eta_2 \frac{\partial}{\partial \eta_2} \right) + \frac{2ik_{12}}{\xi_3 + \eta_3} \left( \xi_3 \frac{\partial}{\partial \xi_3} - \eta_3 \frac{\partial}{\partial \eta_3} \right) \\ & \left. - \frac{2Z_1 Z_2}{\xi_3 + \eta_3} - \frac{2Z_1 Z_3}{\xi_2 + \eta_2} - \frac{2Z_2 Z_3}{\xi_1 + \eta_1} \right] \tilde{\Psi} \simeq 0. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Es evidente que (A.15) es separable y la solución  $\tilde{\Psi}$  puede ser escrita como el producto de tres funciones

$$\tilde{\Psi} = f_1(\xi_1, \eta_1) f_2(\xi_2, \eta_2) f_3(\xi_3, \eta_3), \quad (\text{A.16})$$

donde cada una de las funciones  $f_j(\xi_j, \eta_j)$  es nuevamente separable

$$f_j(\xi_j, \eta_j) = g_j(\xi_j) h_j(\eta_j), \quad (\text{A.17})$$

siendo  $g_j(\xi_j)$  y  $h_j(\eta_j)$  soluciones de las ecuaciones

$$\left[ \frac{2}{\mu_{ln}} \frac{\partial}{\partial \xi_j} \xi_j \frac{\partial}{\partial \xi_j} + 2ik_{ln} \xi_j \frac{\partial}{\partial \xi_j} - C_j \xi_j - D_j \right] g_j(\xi_j) = 0, \quad (\text{A.18a})$$

<sup>1</sup>Ver Ref. [58]

$$\left[ \frac{2}{\mu_{ln}} \frac{\partial}{\partial \eta_j} \eta_j \frac{\partial}{\partial \eta_j} - 2ik_{ln} \eta_j \frac{\partial}{\partial \eta_j} - C_j \eta_j - E_j \right] h_j(\eta_j) = 0, \quad (\text{A.18b})$$

con  $j \neq l \neq n = 1, 2, 3$ . Las constantes de separación  $C_j$ ,  $D_j$  y  $E_j$  satisfacen las restricciones

$$C_1 + C_2 + C_3 = 0, \quad (\text{A.19a})$$

$$D_j + E_j = 2Z_l Z_n. \quad (\text{A.19b})$$

Para condiciones de onda saliente (coordenada  $\xi_j$ ) es fácil ver que las constantes de separación deben tener los valores  $C_j = E_j = 0$  y  $D_j = 2Z_l Z_n$ , mientras que para condiciones de onda entrante (coordenada  $\eta_j$ )  $C_j = D_j = 0$  y  $E_j = 2Z_l Z_n$ .

Las soluciones a (A.18) son funciones hipergeométricas confluentes

$$g_j(\xi_j) = {}_1F_1 \left( \frac{iZ_l Z_n}{k_{ln}}, 1, -i\mu_{ln} k_{ln} \xi_j \right), \quad (\text{A.20})$$

para ondas salientes, y

$$h_j(\eta_j) = {}_1F_1 \left( -\frac{iZ_l Z_n}{k_{ln}}, 1, i\mu_{ln} k_{ln} \eta_j \right), \quad (\text{A.21})$$

para ondas entrantes.

De esta forma, la función de onda aproximada para tres cuerpos Coulombianos en el continuo que satisface de manera exacta las condiciones de borde asintóticas y tiene en cuenta los tres pares de interacciones Coulombianas, está dada en forma del producto

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \simeq \Psi_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \Psi_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (\text{A.22})$$

donde cada  $\Psi_j$  está dada por

$$\Psi_j(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}_n) = e^{i\frac{m_l m_n k_{ln}}{2M}(\xi_j - \eta_j)} f_j(\xi_j, \eta_j). \quad (\text{A.23})$$

El producto de los tres factores de ondas planas en (A.22) lleva a la onda plana de tres cuerpos como está dada en (A.5). La función  $f_j(\xi_j, \eta_j)$  estará determinada solamente por  $g_j(\xi_j)$  para condiciones de ondas salientes, o por  $h_j(\eta_j)$  para condiciones de ondas entrantes.

Finalmente, despreciando el operador  $D_1$  en la ecuación de Schrödinger (A.14), la función de onda obtenida para el caso de onda saliente es en definitiva

$$\Psi_{3C}^-(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = N \frac{e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}}{(2\pi)^3} \prod_{i=1, i \neq j \neq k}^3 {}_1F_1(i\alpha_i, 1, -ik_{jk} r_{jk} - i\mathbf{k}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk}), \quad (\text{A.24})$$

donde los  $\alpha_i$  se denominan parámetros de Sommerfeld y se definen como

$$\alpha_i = \frac{\mu_{jk} Z_j Z_k}{k_{jk}} \quad (\text{A.25})$$

La función de onda (A.24) es conocida como 3C en la literatura electrón-átomo, o también como CDW (Coulomb Distorted Wave)<sup>2</sup>. Normalizando la función de onda a la delta de Dirac, se determina la constante de normalización  $N$  para condiciones de borde salientes

$$N = N_1^- N_2^- N_3^- = \prod_{i=1}^3 e^{-\frac{\pi}{2}\alpha_i} \Gamma(1 - i\alpha_i). \quad (\text{A.26})$$

---

<sup>2</sup>Ver Ref. [60]



# Apéndice B

## Consideraciones numéricas

El cálculo de la amplitud de transición de un proceso de colisión (e, 2e) involucra resolver una integral 6-dimensional. El mismo se lleva a cabo a través del algoritmo adaptativo VEGAS Monte Carlo, y su eficiencia depende del tiempo de cómputo. Por lo tanto, se tuvieron en cuenta distintas consideraciones numéricas, las cuales se detallan a continuación para el proceso de ionización del átomo de hidrógeno por impacto de electrones.

En primer lugar, se observa que el integrando de la amplitud de transición en (2.82) cuenta con un factor de ondas planas, el cual incluye el término  $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1)$ , siendo  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$  el vector momento transferido. Teniendo esto en cuenta, se tomó la dirección del eje  $z_1$  paralela a  $\mathbf{q}$  y se utilizaron coordenadas cilíndricas para  $\mathbf{r}_1$ . De esta forma, dicha oscilación (tridimensional en coordenadas esféricas) se direcciona en una única dimensión bajo esta elección de coordenadas, reduciendo así el esfuerzo computacional.

En segundo lugar, se introdujeron al integrando dos factores exponenciales:  $\exp(-z_c r_1)$  y  $\exp[-r_1^2 \Delta^2/2]$ . Ambos concentran el módulo del integrando para  $r_1$  pequeño, es decir, cerca de la región de colisión. El primero incluye un parámetro de corte  $z_c$  que ayuda a la convergencia de la transición continuo-continuo de la función de onda del proyectil. Se fijó  $z_c = 10^{-3}$  u.a.<sup>-1</sup> ya que se observó que para valores más pequeños las curvas de la presente tesis no presentaban cambios notables. El segundo equivale a pensar al proyectil como un paquete de ondas de ancho  $\Delta$ , cuyo valor medio coincide con  $k_0$ <sup>1</sup>. En este caso, se hizo un estudio de la convergencia de la integral en función de dicho ancho de paquete para la colisión electrón-H, de forma que no se subestime el módulo de la amplitud de transición, el cual se muestra en la Figura B.1.

Del análisis del gráfico de la Figura B.1 se observa que para valores pequeños de ancho del paquete ( $\Delta = 5^{-1}, 10^{-1}$ ) la amplitud de la curva es muy baja. Para  $\Delta = 35^{-1}$  es posible ver como la curva alcanza la convergencia buscada, resultando éste un valor adecuado. Este valor de  $\Delta$  se utilizó en todos los procesos analizados de la presente tesis.

Luego, se buscó la convergencia del método. Es decir, se hizo un análisis de la TDCS

---

<sup>1</sup>Ver Ref. [145]

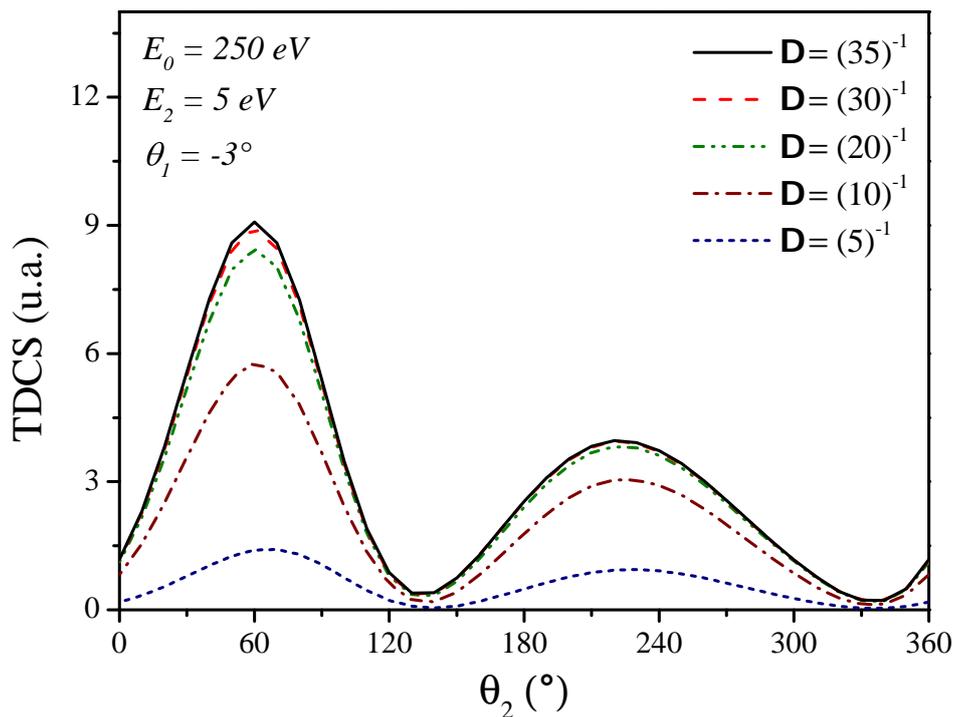


Figura B.1: Estudio de la convergencia de la TDCS de la colisión electrón-H en función del ángulo  $\theta_2$  del electrón emitido para distintos valores de  $\Delta$ .

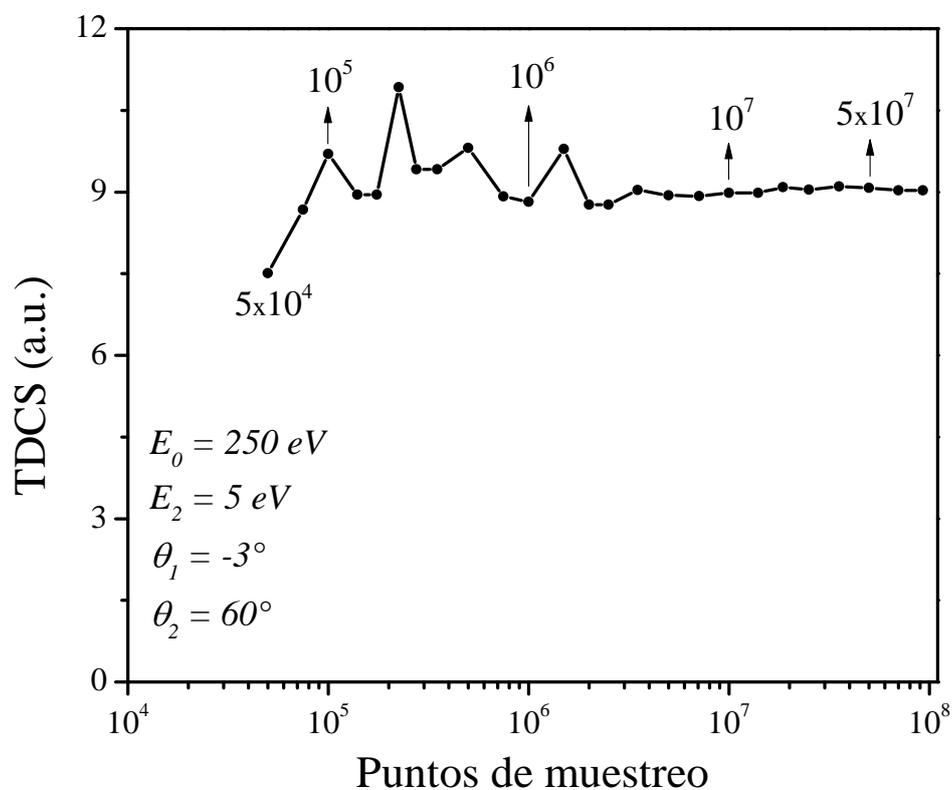


Figura B.2: Estudio de la convergencia de la TDCS de la colisión electrón-H para un ángulo fijo de salida del electrón emitido en función de la cantidad de puntos de muestreo.

en función del número de evaluaciones del integrando. Para ello, se fijó el ángulo  $\theta_2$  del electrón emitido en el primer máximo observado en la Figura B.1 y se calculó la TDCS aumentando la cantidad de puntos de muestreo. Así, se obtuvo la curva que se presenta en la Figura B.2.

En el gráfico de la Figura B.2 el eje de las abscisas se encuentra en escala logarítmica. Es posible observar que la TDCS presenta grandes oscilaciones cuando se utilizan pocos puntos de muestreo (menos de  $10^6$ ). A partir de  $10^7$  evaluaciones del integrando es notable como dichas oscilaciones comienzan a ser despreciables y de  $5 \times 10^7$  en adelante el método presenta un error menor al 1%. Se puede decir entonces que la integral 6D de la amplitud de transición converge a partir de dicha cantidad de puntos.

Para verificar que lo anterior se mantiene en todo el rango angular de  $\theta_2$ , en la Figura B.3 se presentan gráficos completos de la TDCS variando la cantidad de puntos de muestreo. Resulta evidente cómo la convergencia observada en la Figura B.2 para el primer máximo prevalece en todo el rango angular de  $\theta_2$ .

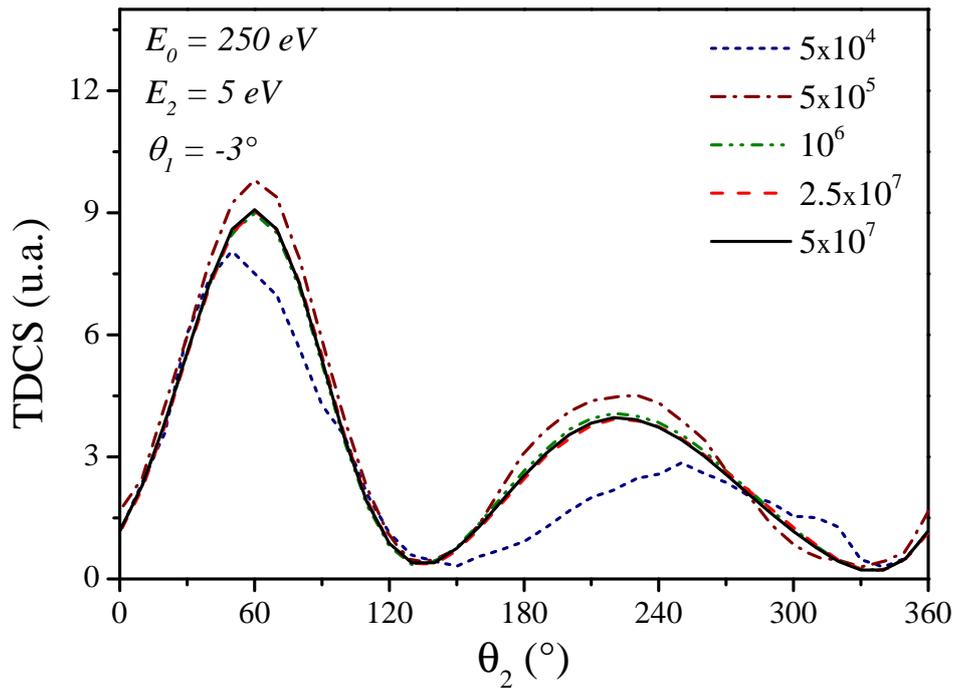


Figura B.3: TDCS del proceso de ionización del átomo de hidrógeno por impacto de electrones en función del ángulo  $\theta_2$  del electrón emitido para distintas cantidades de evaluaciones del integrando.

Este mismo análisis se realizó para todos los procesos de colisión presentados en esta tesis, donde en función del blanco involucrado se obtuvieron distintas cantidades necesarias de puntos de muestreo para conseguir la convergencia del método numérico, obteniendo un error menor al 5% en todos los casos.



# Apéndice C

## Inputs y outputs del GAMESS

### C.1. Molécula de THF

Los archivos de entrada para el cálculo de optimización geométrica utilizando el GAMESS con el método RHF para la molécula de THF resultan

```
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE MAXIT=50 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
$STATPT OPTTOL=1e-05 NSTEP=50 TRMIN=0.01 $END
$DATA
Optimization - C2 - 6-31G
Cn 2
O 8.0 0.000000000 0.000000000 1.4142135620
C 6.0 -0.1848771582 0.7644940938 -0.7109173761
C 6.0 0.1293134618 1.1149900168 0.7272554821
H 1.0 -1.2639592794 0.8442056950 -0.8882126281
H 1.0 0.3294583189 1.4074249613 -1.4298018731
H 1.0 1.1726640471 1.4284450559 0.8400323440
H 1.0 -0.5172089893 1.9053038754 1.1187831744
$END
```

Figura C.1: Archivo de entrada para la conformación  $C_2$ .

```
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE MAXIT=50 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
$STATPT OPTTOL=1e-05 NSTEP=50 TRMIN=0.01 $END
$DATA
Optimization - Cs - 6-31G
Cs
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 1.00000
1.00000 0.00000 0.00000
O 8.0 0.000000000 0.000000000 1.4142135620
C 6.0 -0.1848771582 -0.7644940938 -0.7109173761
C 6.0 0.1293134618 -1.1149900168 0.7272554821
H 1.0 -1.2639592794 -0.8442056950 -0.8882126281
H 1.0 0.3294583189 -1.4074249613 -1.4298018731
H 1.0 1.1726640471 -1.4284450559 0.8400323440
H 1.0 -0.5172089893 -1.9053038754 1.1187831744
$END
```

Figura C.2: Archivo de entrada para la conformación  $C_s$ .

En los mismos se puede observar que se debe indicar la base elegida (6-31G), la rutina de optimización (RHF), la simetría de la molécula ( $C_2$  o  $C_s$ ) y las coordenadas iniciales

del oxígeno y la mitad del resto de átomos en *ångstroms* (sus átomos simétricos los ubica automáticamente el programa al proveerle la simetría de la molécula).

Una vez realizado el cálculo, los archivos de salida muestran las posiciones de equilibrio encontradas para los núcleos atómicos

```

***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****
COORDINATES OF ALL ATOMS ARE (ANGS)
  ATOM  CHARGE      X      Y      Z
-----
O       8.0    0.0000000000 -0.0000000000  1.5366699957
C       6.0    0.1954076236 -0.7435428114 -0.7018660505
C       6.0   -0.1954076236  0.7435428114 -0.7018660505
C       6.0   -0.1545081051 -1.1831122692  0.7231960368
C       6.0    0.1545081051  1.1831122692  0.7231960368
H       1.0    1.2593648379 -0.8511881220 -0.8811042062
H       1.0   -1.2593648379  0.8511881220 -0.8811042062
H       1.0   -0.3294748516 -1.3171621603 -1.4541787866
H       1.0    0.3294748516  1.3171621603 -1.4541787866
H       1.0   -1.1789938261 -1.5240472077  0.7982747071
H       1.0    1.1789938261  1.5240472077  0.7982747071
H       1.0    0.4994299079 -1.9484600154  1.1115892057
H       1.0   -0.4994299079  1.9484600154  1.1115892057

```

Figura C.3: Posiciones de equilibrio para la conformación  $C_2$ .

```

***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****
COORDINATES OF ALL ATOMS ARE (ANGS)
  ATOM  CHARGE      X      Y      Z
-----
O       8.0   -0.1346982886  0.0000000000  1.5285907954
C       6.0   -0.2810876069  0.7761806736 -0.6998550049
C       6.0   -0.2810876069 -0.7761806736 -0.6998550049
C       6.0    0.1321872755  1.1641714885  0.7308801983
C       6.0    0.1321872755 -1.1641714885  0.7308801983
H       1.0   -1.2689549214  1.1540419833 -0.9279624306
H       1.0   -1.2689549214 -1.1540419833 -0.9279624306
H       1.0    0.4010050356  1.1833990373 -1.4348488609
H       1.0    0.4010050356 -1.1833990373 -1.4348488609
H       1.0    1.1877715846  1.4069923638  0.7871317730
H       1.0    1.1877715846 -1.4069923638  0.7871317730
H       1.0   -0.4381818223  1.9792883677  1.1446048315
H       1.0   -0.4381818223 -1.9792883677  1.1446048315

```

Figura C.4: Posiciones de equilibrio para la conformación  $C_s$ .

Además, brinda los coeficientes que acompañan a cada orbital molecular, presentados en la Figura C.5, así como también la energía de ligadura en unidades atómicas (segunda fila) y la simetría del orbital (tercera fila).

Por otra parte, el archivo de salida ofrece las poblaciones atómicas de Mulliken. En este caso, se realizó un cálculo adicional con la misma geometría molecular para el caso del ion molecular. Las poblaciones del orbital más externo de valencia (HOMO) de la conformación  $C_2$ , tanto para la molécula neutra como para el ion de carga +1 se muestran en la Figura C.6.

				20					20
				-0.4027					-0.4100
				B					A'
1	O	1	S	0.000000	1	O	1	S	0.003735
2	O	1	S	0.000000	2	O	1	S	-0.007004
3	O	1	X	-0.528564	3	O	1	X	0.514320
4	O	1	Y	0.069560	4	O	1	Y	0.000000
5	O	1	Z	0.000000	5	O	1	Z	0.152832
6	O	1	S	0.000000	6	O	1	S	-0.029930
7	O	1	X	-0.449659	7	O	1	X	0.434460
8	O	1	Y	0.065078	8	O	1	Y	0.000000
9	O	1	Z	0.000000	9	O	1	Z	0.126868
10	C	2	S	-0.001563	10	C	2	S	-0.014218
11	C	2	S	0.014814	11	C	2	S	0.027627
12	C	2	X	-0.044919	12	C	2	X	0.056867
13	C	2	Y	-0.022191	13	C	2	Y	0.024068
14	C	2	Z	0.048226	14	C	2	Z	0.091766
15	C	2	S	-0.040543	15	C	2	S	0.091740
16	C	2	X	-0.016093	16	C	2	X	0.046349
17	C	2	Y	-0.068007	17	C	2	Y	0.043124
18	C	2	Z	0.016297	18	C	2	Z	0.043842
19	C	3	S	0.001563	19	C	3	S	-0.014218
20	C	3	S	-0.014814	20	C	3	S	0.027627
21	C	3	X	-0.044919	21	C	3	X	0.056867
22	C	3	Y	-0.022191	22	C	3	Y	-0.024068
23	C	3	Z	-0.048226	23	C	3	Z	0.091766
24	C	3	S	0.040543	24	C	3	S	0.091740
25	C	3	X	-0.016093	25	C	3	X	0.046349
26	C	3	Y	-0.068007	26	C	3	Y	-0.043124
27	C	3	Z	-0.016297	27	C	3	Z	0.043842
28	C	4	S	-0.002204	28	C	4	S	-0.001656
29	C	4	S	0.006128	29	C	4	S	0.005233
30	C	4	X	0.186519	30	C	4	X	-0.172206
31	C	4	Y	-0.016653	31	C	4	Y	0.001739
32	C	4	Z	-0.015401	32	C	4	Z	-0.030194
33	C	4	S	0.015874	33	C	4	S	-0.000574
34	C	4	X	0.063653	34	C	4	X	-0.057593
35	C	4	Y	0.006724	35	C	4	Y	-0.003637
36	C	4	Z	-0.004157	36	C	4	Z	0.008550
37	C	5	S	0.002204	37	C	5	S	-0.001656
38	C	5	S	-0.006128	38	C	5	S	0.005233
39	C	5	X	0.186519	39	C	5	X	-0.172206
40	C	5	Y	-0.016653	40	C	5	Y	-0.001739
41	C	5	Z	0.015401	41	C	5	Z	-0.030194
42	C	5	S	-0.015874	42	C	5	S	-0.000574
43	C	5	X	0.063653	43	C	5	X	-0.057593
44	C	5	Y	0.006724	44	C	5	Y	0.003637
45	C	5	Z	0.004157	45	C	5	Z	0.008550
46	H	6	S	-0.037492	46	H	6	S	-0.035017
47	H	6	S	-0.046373	47	H	6	S	-0.048176
48	H	7	S	0.037492	48	H	7	S	-0.035017
49	H	7	S	0.046373	49	H	7	S	-0.048176
50	H	8	S	0.004557	50	H	8	S	0.003500
51	H	8	S	-0.013594	51	H	8	S	-0.025298
52	H	9	S	-0.004557	52	H	9	S	0.003500
53	H	9	S	0.013594	53	H	9	S	-0.025298
54	H	10	S	-0.155270	54	H	10	S	-0.157426
55	H	10	S	-0.175108	55	H	10	S	-0.184839
56	H	11	S	0.155270	56	H	11	S	-0.157426
57	H	11	S	0.175108	57	H	11	S	-0.184839
58	H	12	S	0.114940	58	H	12	S	0.076677
59	H	12	S	0.129893	59	H	12	S	0.083509
60	H	13	S	-0.114940	60	H	13	S	0.076677
61	H	13	S	-0.129893	61	H	13	S	0.083509

(a)

(b)

Figura C.5: Coeficientes de los orbitales moleculares de la conformación (a)  $C_2$  y (b)  $C_s$ .

20		20	
	2.000000		1.000000
1	1.217160	1	0.914346
2	0.022129	2	0.001537
3	0.022129	3	0.001537
4	0.121094	4	0.012101
5	0.121094	5	0.012101
6	0.009579	6	0.000265
7	0.009579	7	0.000265
8	0.000196	8	0.000082
9	0.000196	9	0.000082
10	0.155366	10	0.018394
11	0.155366	11	0.018394
12	0.083055	12	0.010449
13	0.083055	13	0.010449
⋮		⋮	
	(a)		(b)

Figura C.6: Poblaciones atómicas de Mulliken del último orbital de valencia para la conformación  $C_2$  de (a) la molécula de THF neutra y (b) el ion molecular de carga +1.

## C.2. Molécula de $H_2$

El archivo de entrada para el cálculo de optimización geométrica utilizando el GA-MESS con el método RHF para la molécula de  $H_2$  resulta

```

$BASIS GBASIS=N21 NGAUSS=3 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY MAXIT=50 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
$STATPT OPTTOL=1e-05 NSTEP=50 TRMIN=0.01 $END
$DATA
Optimization - H2 - 3-21G
C1
H      1,0      0,00000      0,00000      -0,29105
H      1,0      0,00000 | 0,00000      0,29105
$END

```

Figura C.7: Archivo de entrada para la molécula  $H_2$ .

En este caso la base elegida fue la 3-21G y se fijó la distancia internuclear en 1.1 *u.a.* (0.5821 *ångstroms*) para simular las condiciones experimentales, por lo que el cálculo de optimización fue solamente en energía ('RUNTYP=ENERGY').

Los coeficientes que acompañan al único orbital molecular ocupado se presentan en la Figura C.8, así como también la energía de ligadura en unidades atómicas (segunda fila) y la simetría del orbital (tercera fila).

					1
					-0.6462
					A
1	H	1	S	0.314951	
2	H	1	S	0.273035	
3	H	2	S	0.314951	
4	H	2	S	0.273035	

Figura C.8: Coeficientes del orbital molecular de la molécula  $H_2$ .



# Índice de figuras

1.1.	Esquema del microscopio de reacción desarrollado por el grupo del Prof. Dorn en el Instituto Max-Planck en Heidelberg, Alemania, utilizado en experimentos de impacto por electrones [32]. El haz de electrones pulsados (línea horizontal verde) cruza al blanco gaseoso supersónico (línea vertical celeste). Los electrones y iones emergentes de la colisión son extraídos en direcciones opuestas por un campo eléctrico homogéneo y detectados por dos platos paralelos. Un campo magnético uniforme paralelo al campo eléctrico hace que los electrones sigan trayectorias helicoidales (línea espiral roja), y permite detectar electrones emitidos en planos perpendiculares. De esta forma, se mide la emisión en una gran parte del ángulo sólido $4\pi$ . . . . .	3
2.1.	Esquema representativo de los estados inicial y final de un proceso de colisión (e, 2e). . . . .	8
2.2.	Interpretación física de cómo actúan los operadores de Møller en un proceso de colisión. . . . .	11
2.3.	Esquema de las coordenadas generalizadas no ortogonales ( $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12}$ ) que se utilizan en la presente tesis. . . . .	16
2.4.	Planos de emisión electrónica considerados en la presente tesis: (a) el plano de colisión $xz$ ( $\phi_2 = 0^\circ$ ), (b) el plano semiperpendicular $yz$ ( $\phi_2 = 90^\circ$ ) y (c) el plano perpendicular $xy$ ( $\theta_2 = 90^\circ$ ). Los ángulos de $\theta_1$ , $\theta_2$ y $\phi_2$ son tomados positivos en sentido antihorario. . . . .	24
2.5.	Distintas orientaciones del blanco molecular $\text{H}_2\text{O}$ respecto del haz incidente, definidas por el conjunto de ángulos de Euler ( $\alpha, \beta, \gamma$ ): (a) $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ , (b) $(90^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ , (c) $(90^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ , (d) $(90^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ . . . . .	26
2.6.	TDCS del proceso de ionización de H por impacto de electrones en el plano de colisión, con una energía incidente $E_0 = 250 \text{ eV}$ en función del ángulo $\theta_2$ del electrón emitido. Los círculos son datos experimentales obtenidos por Ehrhardt y colaboradores [84]. . . . .	29
2.7.	Ídem Figura 2.6 para energías de impacto de $150 \text{ eV}$ (panel superior) y $54.4 \text{ eV}$ (panel inferior). Los círculos son datos experimentales obtenidos por Ehrhardt y colaboradores [84, 85]. . . . .	30

3.1. Densidades electrónicas de los orbitales moleculares (a) $1b_1$ y (b) $3a_1$ de la molécula de $H_2O$ . . . . .	39
3.2. Aproximaciones al potencial del ion residual $H_2O^+$ para un electrón emitido del orbital $1b_1$ . . . . .	39
3.3. Ondas parciales, soluciones del potencial con carga $Z_t = 1$ (línea punteada) y promediado esféricamente (línea sólida) para un electrón emitido del orbital $1b_1$ en el continuo del ion $H_2O^+$ , con una energía de $5 eV$ . . . . .	40
3.4. Estudio de la convergencia del método de Simpson compuesto para el cálculo del promedio de la TDCS sobre los ángulos de Euler de la simple ionización del orbital $1b_1$ de la molécula de $H_2O$ por impacto de electrones. . . . .	42
3.5. Representación polar de la TDCS experimental para la simple ionización de la molécula de $H_2O$ por impacto de electrones obtenida por Ren y colaboradores [28]. El ángulo de scattering del proyectil es $-10^\circ$ y la energía del electrón emitido es $10 eV$ . . . . .	43
3.6. Secciones eficaces triplemente diferenciales del proceso de ionización de la molécula de $H_2O$ por impacto de electrones con una energía incidente de $81 eV$ en función del ángulo $\theta_2$ del electrón emitido en el plano de colisión $xz$ , para distintas condiciones cinemáticas de salida. Los datos experimentales [28] y teóricos [28, 96] fueron escaleados a nuestros resultados. . . . .	44
3.7. Ídem Figura 3.6, pero en el plano semiperpendicular $yz$ . . . . .	45
3.8. Ídem Figura 3.6, pero en el plano perpendicular $xy$ . . . . .	46
3.9. Secciones eficaces triplemente diferenciales del proceso de ionización de la molécula de $H_2O$ por impacto de positrones (línea sólida) y electrones (línea punteada) con una energía incidente de $81 eV$ en función del ángulo $\theta_2$ del electrón emitido en el plano de colisión $xz$ . Las energías de emisión electrónica son $5 eV$ (columna izquierda) y $10 eV$ (columna derecha). Los ángulos de dispersión son $-6^\circ$ (panel superior) y $-10^\circ$ (panel inferior). . . . .	48
3.10. Ídem Figura 3.9, pero en el plano semiperpendicular $yz$ . . . . .	49
3.11. Ídem Figura 3.9, pero en el plano perpendicular $xy$ . . . . .	50
3.12. Secciones eficaces triplemente diferenciales para el proceso de simple ionización de los orbitales $1b_1$ y $3a_1$ de la molécula de $H_2O$ por impacto de positrones, en función de la energía de salida del electrón emitido. Tanto el proyectil como el electrón ligado son emitidos en la dirección $\hat{z}$ . . . . .	51
3.13. Distribuciones radiales de los orbitales moleculares $1b_1$ y $3a_1$ de la molécula de $H_2O$ . . . . .	52
3.14. Ídem Figura 3.12 para proyectiles electrones. . . . .	53

3.15. Secciones eficaces triplemente diferenciales del proceso de ionización de la molécula de H <sub>2</sub> O por impacto de electrones con una energía incidente de 65 eV en función del ángulo del electrón emitido en el plano de scattering <i>xz</i> (columna izquierda), plano semiperpendicular <i>yz</i> (columna central) y plano perpendicular <i>xy</i> (columna derecha), para una energía de emisión de 5 eV (fila superior), 10 eV (fila central) y 15 eV (fila inferior), y un ángulo de scattering del proyectil de $-10^\circ$ . . . . .	55
3.16. Ídem Figura 3.15 para un ángulo de scattering del proyectil de $-15^\circ$ . . . . .	57
3.17. Cociente entre las TDCSs correspondientes a los picos de recoil y binario, para una emisión en el plano perpendicular <i>xy</i> , en función de la energía del electrón emitido y para $\theta_1 =$ (a) $-10^\circ$ , (b) $-15^\circ$ y (c) $-20^\circ$ . . . . .	59
3.18. Ídem Figura 3.17, pero en función del momento transferido <i>q</i> . . . . .	60
3.19. Comparación entre las estructuras de la desoxirribosa y la molécula de THF. (a) Segmento de la columna vertebral de una de las hebras del ADN, donde entre las líneas punteadas horizontales se muestra un nucleótido, formado por una base nitrogenada, un grupo fosfato y el azúcar desoxirribosa, la cual se ubica dentro del círculo discontinuo. (b) Estructura pentagonal de la desoxirribosa encontrada en soluciones acuosas, en equilibrio químico. (c) Estructura pentagonal de la molécula de THF. . . . .	62
3.20. Molécula de THF en sus dos conformaciones de equilibrio. . . . .	63
3.21. Densidades electrónicas de los orbitales de valencia (a) 9 <i>b</i> de la conformación <i>C</i> <sub>2</sub> y (b) 12 <i>a'</i> de la conformación <i>C</i> <sub>s</sub> , de la molécula de THF. . . . .	64
3.22. Estudio de la convergencia del método de Simpson compuesto para el cálculo del promedio de la TDCS sobre los ángulos de Euler de la simple ionización del orbital 9 <i>b</i> de la conformación <i>C</i> <sub>2</sub> de la molécula de THF por impacto de electrones, en el plano de emisión coplanar. . . . .	66
3.23. Secciones eficaces completamente diferenciales para el proceso de simple ionización del orbital 9 <i>b</i> de la conformación <i>C</i> <sub>2</sub> de THF, por impacto de electrones y en el plano de emisión coplanar <i>xz</i> , mediante el modelo CDW-EIS, considerando como centro de carga al átomo de oxígeno (línea sólida) o al centro de masa (línea discontinua), y para tres orientaciones moleculares: $(\alpha, \beta, \gamma) =$ (a) $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$ , (b) $(90^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ , (c) $(0^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ . . . . .	68
3.24. Ídem Figura 3.23, luego de promediar sobre los ángulos de Euler para un electrón emitido (a) en el plano coplanar <i>xz</i> o (b) en el plano perpendicular <i>xy</i> . . . . .	69
3.25. Aproximaciones al potencial del ion residual THF <sup>+</sup> para un electrón emitido del orbital 9 <i>b</i> de la conformación <i>C</i> <sub>2</sub> . . . . .	70

3.26. Ondas parciales, soluciones del potencial con carga $Z_t = 1$ (línea discontinua), y promediado esféricamente, respecto del átomo de oxígeno (línea sólida) y respecto del centro de masa (línea punteada) para un electrón en el continuo del ion $\text{THF}^+$ , emitido del orbital $9b$ de la conformación $C_2$ , con una energía de $10 \text{ eV}$ . . . . .	71
3.27. Secciones eficaces triplemente diferenciales del proceso de ionización de la molécula de THF por impacto de electrones con una energía incidente de $250 \text{ eV}$ en función del ángulo del electrón emitido en el plano de scattering $xz$ (columna izquierda), plano semiperpendicular $yz$ (columna central) y plano perpendicular $xy$ (columna derecha), para una energía de emisión de $10 \text{ eV}$ (fila superior) y $15 \text{ eV}$ (fila inferior), y un ángulo de scattering del proyectil de $-10^\circ$ . . . . .	73
4.1. Densidad electrónica del orbital molecular $1\sigma_g$ de la molécula de $\text{H}_2$ . . . . .	82
4.2. Aproximaciones al potencial del ion residual $\text{H}_2^+$ para un electrón emitido del orbital $1\sigma_g$ , en escala logarítmica. . . . .	83
4.3. Ondas parciales, soluciones del potencial $\Phi_2$ (línea continua), y de un potencial nulo (línea discontinua) para un electrón en el continuo del ion residual $\text{H}_2^+$ , emitido del orbital $1\sigma_g$ con energías de $18 \text{ eV}$ (panel superior), $10 \text{ eV}$ (panel central) y $4 \text{ eV}$ (panel inferior). . . . .	84
4.4. Secciones eficaces completamente diferenciales para el proceso de simple ionización de moléculas orientadas de $\text{H}_2$ para una energía de impacto de $54 \text{ eV}$ , condiciones energéticas simétricas de salida ( $E_1 = E_2 = 18 \text{ eV}$ ), un ángulo de scattering del proyectil de $\theta_1 = -50^\circ$ ( $\mathbf{k}_1$ indicado en (a)) y en función del ángulo de emisión en el plano perpendicular $xy$ del electrón activo. Las líneas discontinuas verticales indican la dirección de las posiciones de los átomos o sus respectivas proyecciones en el plano $xy$ . Los datos experimentales y teóricos de la Referencia [27] fueron reescalados a los presentes resultados teóricos. . . . .	85
4.5. Ídem Figura 4.4 para el modelo MC y para las orientaciones moleculares $(\alpha, \beta) = (45^\circ, 90^\circ)$ (columna izquierda) y $(\alpha, \beta) = (45^\circ, 45^\circ)$ (columna derecha), en función del ángulo $\theta_{12}$ entre los vectores $\mathbf{k}_1$ y $\mathbf{k}_2$ (panel central) y del ángulo de emisión del electrón secundario $\phi_2$ (panel inferior). En el panel superior se muestra una representación gráfica de estas geometrías de emisión para el caso particular de $\phi_2 = 0^\circ$ ( $\theta_{12} = 140^\circ$ ). . . . .	87
4.6. Ídem Figura 4.5 para las orientaciones moleculares $(\alpha, \beta) = (90^\circ, 45^\circ)$ (columna izquierda) y $(\alpha, \beta) = (135^\circ, 45^\circ)$ (columna derecha). . . . .	89

4.7. Ídem Figura 4.4 para el blanco molecular alineado a lo largo del eje $y$ , orientación definida por el par de ángulos de Euler $(\alpha, \beta) = (90^\circ, 90^\circ)$ , y para una diferencia en las energías de emisión de los electrones en el continuo de (a) $0 \text{ eV}$ , (b) $16 \text{ eV}$ y (c) $28 \text{ eV}$ . . . . .	91
5.1. Diagrama de la temperatura $T$ de un plasma en función de la densidad de partículas $n_e$ que lo componen. Los rectángulos grises indican las regiones del espectro donde se pueden encontrar distintos tipos de plasmas. La línea diagonal naranja corresponde a una constante de acoplamiento de 0.1 por encima de la cual se encuentran los plasmas débilmente acoplados. La zona azul sombreada encierra la región de plasmas que se modelan en este capítulo.	96
5.2. Energía de ligadura del estado fundamental del átomo de hidrógeno en función de la inversa del radio de Debye. La flecha roja horizontal indica el límite asintótico sin apantallar. . . . .	99
5.3. Distribución radial del estado fundamental del átomo de hidrógeno en función de la distancia al núcleo para distintos valores de radio de Debye. . . . .	100
5.4. FDCS para la simple ionización del átomo de hidrógeno embebido en plasmas débilmente acoplados en función del apantallamiento y del ángulo de emisión del electrón activo. El límite asintótico puramente Coulombiano también se presenta. La energía de impacto es de $150 \text{ eV}$ y la energía del electrón emitido es de $5 \text{ eV}$ . . . . .	101
5.5. Perfiles de Compton del autoestado de hidrógeno para distintos valores del radio de Debye. . . . .	102
5.6. Magnitud del pico binario de las FDCS en función del apantallamiento y para diferentes ángulos de scattering del proyectil. La energía de impacto es de $150 \text{ eV}$ y la energía del electrón emitido es de $5 \text{ eV}$ . Las líneas horizontales indican los límites asintóticos sin apantallar. . . . .	103
5.7. Ídem 5.4 para $E_2 = 10 \text{ eV}$ . . . . .	104
5.8. Ídem 5.6 para $E_2 = 10 \text{ eV}$ . . . . .	105
5.9. Ídem 5.4 para $E_0 = 80 \text{ eV}$ y $E_2 = 5 \text{ eV}$ . . . . .	106
5.10. Ídem 5.6 para $E_0 = 80 \text{ eV}$ y $E_2 = 5 \text{ eV}$ . . . . .	106
5.11. Ídem 5.4 para $E_0 = 80 \text{ eV}$ y $E_2 = 10 \text{ eV}$ . . . . .	107
5.12. Ídem 5.6 para $E_0 = 80 \text{ eV}$ y $E_2 = 10 \text{ eV}$ . . . . .	108
5.13. FDCS para la ionización de átomos hidrogenoides de carga $Z_t$ en función del ángulo de emisión del electrón activo escaleadas en función de $Z_t^6$ para el caso sin apantallar y una energía de impacto de (a) $Z_t^2 \times 150 \text{ eV}$ y (b) $Z_t^2 \times 80 \text{ eV}$ . La energía del electrón emitido es $Z_t^2 \times 5 \text{ eV}$ y el ángulo de scattering del proyectil es de $-4^\circ$ . . . . .	108

5.14. FDCS para la ionización de átomos hidrogenoides de carga $Z_t$ en función del ángulo de emisión del electrón activo escaleadas en función de $Z_t^6$ . La energía de impacto es $Z_t^2 \times 150 \text{ eV}$ y la del energía del electrón emitido es $Z_t^2 \times 5 \text{ eV}$ . El ángulo de scattering del proyectil es de $-4^\circ$ . . . . .	109
5.15. Ídem 5.14 para una energía de impacto de $Z_t^2 \times 80 \text{ eV}$ . . . . .	110
5.16. FDCS de la ionización del átomo de hidrógeno por impacto de positrón (línea sólida) y electrón (línea punteada) en función del ángulo de emisión del electrón secundario. La energía de emisión es de $5 \text{ eV}$ y el ángulo de scattering es de $-4^\circ$ . . . . .	111
5.17. Ídem 5.16 para un ángulo de scattering de $-10^\circ$ . . . . .	112
5.18. Ídem 5.16 para un ángulo de scattering de $-15^\circ$ . . . . .	113
B.1. Estudio de la convergencia de la TDCS de la colisión electrón-H en función del ángulo $\theta_2$ del electrón emitido para distintos valores de $\Delta$ . . . . .	138
B.2. Estudio de la convergencia de la TDCS de la colisión electrón-H para un ángulo fijo de salida del electrón emitido en función de la cantidad de puntos de muestreo. . . . .	138
B.3. TDCS del proceso de ionización del átomo de hidrógeno por impacto de electrones en función del ángulo $\theta_2$ del electrón emitido para distintas cantidades de evaluaciones del integrando. . . . .	139
C.1. Archivo de entrada para la conformación $C_2$ . . . . .	141
C.2. Archivo de entrada para la conformación $C_s$ . . . . .	141
C.3. Posiciones de equilibrio para la conformación $C_2$ . . . . .	142
C.4. Posiciones de equilibrio para la conformación $C_s$ . . . . .	142
C.5. Coeficientes de los orbitales moleculares de la conformación (a) $C_2$ y (b) $C_s$ . . . . .	143
C.6. Poblaciones atómicas de Mulliken del último orbital de valencia para la conformación $C_2$ de (a) la molécula de THF neutra y (b) el ion molecular de carga $+1$ . . . . .	144
C.7. Archivo de entrada para la molécula $H_2$ . . . . .	145
C.8. Coeficientes del orbital molecular de la molécula $H_2$ . . . . .	145

# Publicaciones Realizadas

Las publicaciones de las investigaciones llevadas a cabo directamente relacionadas con esta tesis se listan a continuación:

- **“Continuum-distorted-wave eikonal-initial-state description of the electron-impact ionization of H<sub>2</sub>O at low impact energies”**  
E. Acebal y S. Otranto  
Phys. Rev. A **98**, 012703 (2018).  
DOI: [10.1103/PhysRevA.98.012703](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.98.012703)
- **“Influence of the projectile charge sign in light particle single ionization of H<sub>2</sub>O”**  
E. Acebal y S. Otranto  
Eur. Phys. J. D **73**, 91 (2019).  
DOI: [10.1140/epjd/e2019-90504-7](https://doi.org/10.1140/epjd/e2019-90504-7)
- **“Multicenter continuum-distorted-wave eikonal-initial-state description of the electron-impact ionization of aligned H<sub>2</sub> molecules”**  
E. Acebal y S. Otranto  
Phys. Rev. A **102**, 042808 (2020).  
DOI: [10.1103/PhysRevA.102.042808](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.102.042808)
- **“Fully differential analysis of the electron impact ionization of hydrogen in Debye plasmas”**  
E. Acebal, A. Cuenca, S. Martínez y S. Otranto  
Phys. Plasmas **28**, 123510 (2021).  
DOI: [10.1063/5.0071261](https://doi.org/10.1063/5.0071261)
- **“Differential Analysis of the Positron Impact Ionization of Hydrogen in Debye Plasmas”**  
E. Acebal, S. Martínez y S. Otranto  
Atoms **11**, 15 (2023).  
DOI: [10.3390/atoms11020015](https://doi.org/10.3390/atoms11020015)