



Modelado en Comsol Multiphysics de un proceso de microscopía electrónica en fase líquida.

Autor:

Pedro García Ruiz

Tutores:

Giuseppe de Salvo (CIC nanoGune)

Juan Manuel García Paz (UMA)

(Curso académico 2020/2021)



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

1 Introducción

EL siguiente trabajo se ha realizado en colaboración y cotutela con NanoGune, agradeciéndole a la misma y particularmente al grupo de microscopía electrónica el apoyo y ayuda ofrecidos en todo momento, sin los que el desarrollo del presente trabajo no hubiera sido posible.

En el presente trabajo se ha simulado un proceso químico de microscopía electrónica (en inglés: *electron beam microscopy*). Para dicho modelo se han empleado las ecuaciones de químicas que describen el proceso de interacción de un haz de electrones con el agua, según Schneider[1]. El proceso tiene aplicaciones en el campo de investigación de nano partículas, el estudio del daño producido en biomoléculas por efecto de la radiación, como ocurre con lípidos y proteínas, y la injertación de nanopartículas en la superficie de polímeros [2].

La motivación es poder adaptar los modelos de este proceso previamente implementados en Matlab, al software Comsol Multiphysics debido al gran potencial y abanico de posibilidades que nos brinda, entre las cuales cabe destacar la simulación multifísica y la posibilidad de extender el estudio a geometrías de varias dimensiones.

En un primer acercamiento se hará un modelado en 0D de las ecuaciones de reacción químicas que describen el comportamiento del sistema, esto se comparará con los resultados obtenidos en Matlab con el fin de poder verificar la veracidad de nuestra solución, siendo el gran reto la discretización en el tiempo de las ecuaciones químicas.

En un segundo paso se hará una simplificación del modelo, atendiendo como es debido a la cinética química, ya que quizás sería posible llevar a cabo la simulación del sistema mediante la implementación de un menor número de ecuaciones cinéticas, con el fin de poder reducir el tiempo de cálculo en los pasos futuros, pero siempre manteniendo el compromiso de obtener una buena solución. Igualmente, se comprobará que la solución no difiera de la anterior apreciablemente.

En un tercer y posteriores pasos se intentarían crear un espacios en 1D, 2D y 3D a partir del modelo en 0D, con el fin de incluir el transporte de masa y energía, así podríamos tener en cuenta los efectos difusivos del fluido, de forma que nos acercásemos un poco más a la descripción del proceso real.

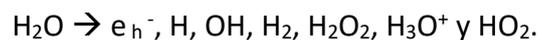
2 Fundamento teórico: electron beam microscopy

La radiación iónica provoca cambios en el medio que es irradiado debido a la transferencia de energía realizada en este proceso, estos cambios son muy diferentes según el tipo de radiación que los produzca. En nuestro caso, la radiación se llevará a cabo mediante un haz de electrones provocando una excitación en los orbitales electrónicos de las moléculas del medio irradiado, dando como resultado final la producción de calor, radicales y especies moleculares.

En una etapa posterior, estos productos formados en un primer momento, seguirán reaccionando y provocarán una cascada de reacciones químicas que desembocará en la producción de especies químicas adicionales [1].

El primer set de reacciones ocurre a tiempos muy cortos, del orden de 10^{-12} s, aquí radica el gran potencial de la simulación, ya que podemos ver de forma aproximada qué ocurre a una escala de tiempos a la que sería prácticamente imposible de forma experimental, aunque nos apoyemos en los datos experimentales para llevarla a cabo.

En relación a lo anterior, cabe destacar la producción de los denominados productos primarios [3], esto ocurre en menos de $1 \mu\text{s}$:



Aproximadamente, al cabo de $1 \mu\text{s}$ estas especies primarias están distribuidas de manera homogénea en la región irradiada. Por ello se definen el valor-G o “*G-value*” a eses tiempo, que representa el número de moléculas que se ha producido en el medio por la irradiación de un haz de electrones con una energía de 100 eV. Se podría afirmar que estas reacciones se producen de forma instantánea, al ocurrir a una escala de tiempo tan reducida.

Para tener en cuenta el número de moléculas que se ha creado a partir de la irradiación, antes de que se homogenice el medio, se ha de emplear el valor de g. [moléculas/100eV] Además, otro término importante es el *Dose Rate* (ψ [Gy/s]) el cual hace referencia a la intensidad con la que es irradiado el medio acuoso.

Cabe destacar que el modelo cinético puede ser considerados de dos formas diferentes:

- **Modelo homogéneo:** en él solo existe la zona irradiada, de manera que una vez llegado al estado estacionario la concentración de las especies no debería evolucionar, no produciéndose así la difusión de estas y por consiguiente las reacciones posteriores que estos productos primarios desencadenan.
- **Modelo heterogéneo:** en este caso se tiene en cuenta la existencia de una parte líquida no irradiada hacia la cual, debido al gradiente de concentraciones, difunden las especies creadas antes de 1 μ s provocando una serie de reacciones posteriores.

Estos modelos cinéticos se pueden describir mediante la ecuación (1):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\sum k_{ij}C_iC_j + \sum k_{jk}C_jC_k + R_i \quad (1)$$

Donde el último término (R_i) representa la velocidad de producción volumétrica de i durante la radiación, la cual se describe mediante la ecuación (2):

$$R_i = \rho\psi \frac{g_i}{F} \left[\frac{M}{s} \right] \quad (2)$$

Donde g_i vale cero excepto para las productos primarios. Donde:

$$\psi = \frac{10^5 \cdot s \cdot I}{\pi \cdot a^2} \left[\frac{Gy}{s} \right] \quad (3)$$

Así definimos el *dose rate* para un haz de electrones en una película delgada de líquido, donde S (MeV cm²/g electrón) es el “*Stopping power*” en el medio, es decir, la energía que pierde un electrón cediéndosela al medio, I (A) la intensidad de corriente del haz de electrones, a (m) el radio del haz de electrones, el factor de 10⁵ es simplemente para obtener el resultado en el sistema internacional de unidades.

Además, el hecho de que la concentración de agua sea mucho mayor que la de los productos hace que la podamos considerar como un disolvente y por tanto la saquemos de las ecuaciones cuando aparece en estas como un reactivo, siendo una buena simplificación que se tiene en cuenta en las reacciones que se muestran en la Tabla 1 del anexo1. Tal y como se aprecia en la Figura 1 podemos ver que su consumo es pequeño, llegando a un 0.8% [4] para unos valores de radiación del orden de 10¹³ Gy/s.

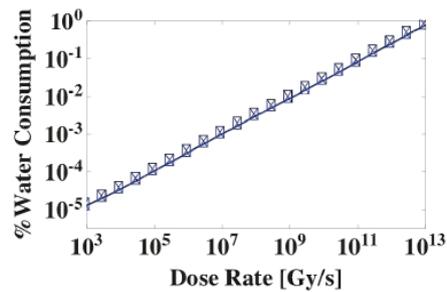


Figura 1 Porcentaje del consumo de agua en fusión del dosis de radiación (dose rate).

3 Global definitions

En este apartado se han introducido los parámetros, que podemos ver en la Figura 2, que más tarde usaremos para resolver el sistema de ecuaciones cinéticas. Entre estos parámetros podemos encontrar, en el anexo 2 se muestran todos los parámetros de forma detallada:

- Parameters: parámetros variados, mostrados en la Figura 10 del anexo 2.
- Initial concentrations mol/m³: concentraciones iniciales de las 16 especies primarias, mostradas en la Figura 11 del anexo 2.
- Rate constants (1/Ms) or (1/M²s): constantes de velocidad de reacción de cada una de las 73 reacciones [4] que definen de forma completa el sistema, se muestran en la Tabla 1 del anexo 1, mostrada en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** del anexo 2.
- Equilibrium rate constants (1/Ms) or (1/M²s): constantes de equilibrio de reacción de las 5 primera reacciones [4] de equilibrio que se muestran en la Figura 12, Tabla 1 del anexo 2.
- Generation due to Gvalues Schneider: número de moléculas creadas o destruidas por la acción de 100 eV de energía depositada al incidir el haz de electrones, se muestra en la Figura 13 del anexo 2.
- Generation due to Gvalues: número de moléculas creadas o destruidas por la acción de 100 eV de energía depositada al incidir el haz de electrones, se muestra en la Figura 14 del anexo 2.

- Gvalues at 300 KeV (Hill &Smith): número de moléculas creadas o destruidas por la acción de 100 eV de energía depositada al incidir el haz de electrones propuesto por Hill and Smith, se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen**

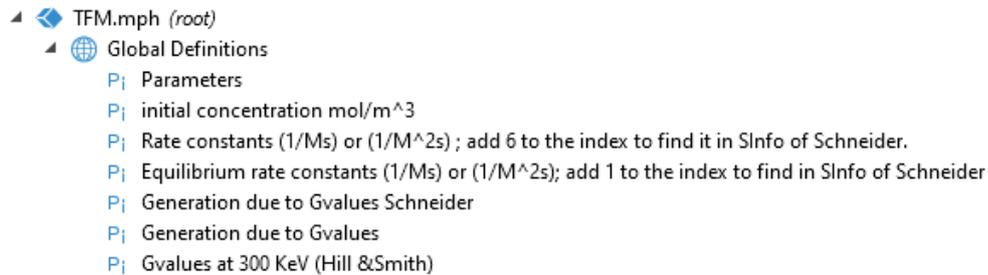


Figura 2 Parámetros empleados en la simulación **de la referencia.** del anexo 2.

4 Geometría y materiales

En lo relativo a los materiales, no se ha seleccionado ningún material debido a que es innecesario puesto que el módulo de reacción química, para el presente problema, no toma ni requiere el valor de ninguna variable del material.

En cuanto a la geometría, se ha seleccionado una geometría en 0 dimensiones para las simulaciones que estudian la cinética del proceso, más tarde si se quiere tener en cuenta los efectos de transferencia de materia se emplearía una geometría en 1D.

5 Ecuaciones e interfaz física utilizada

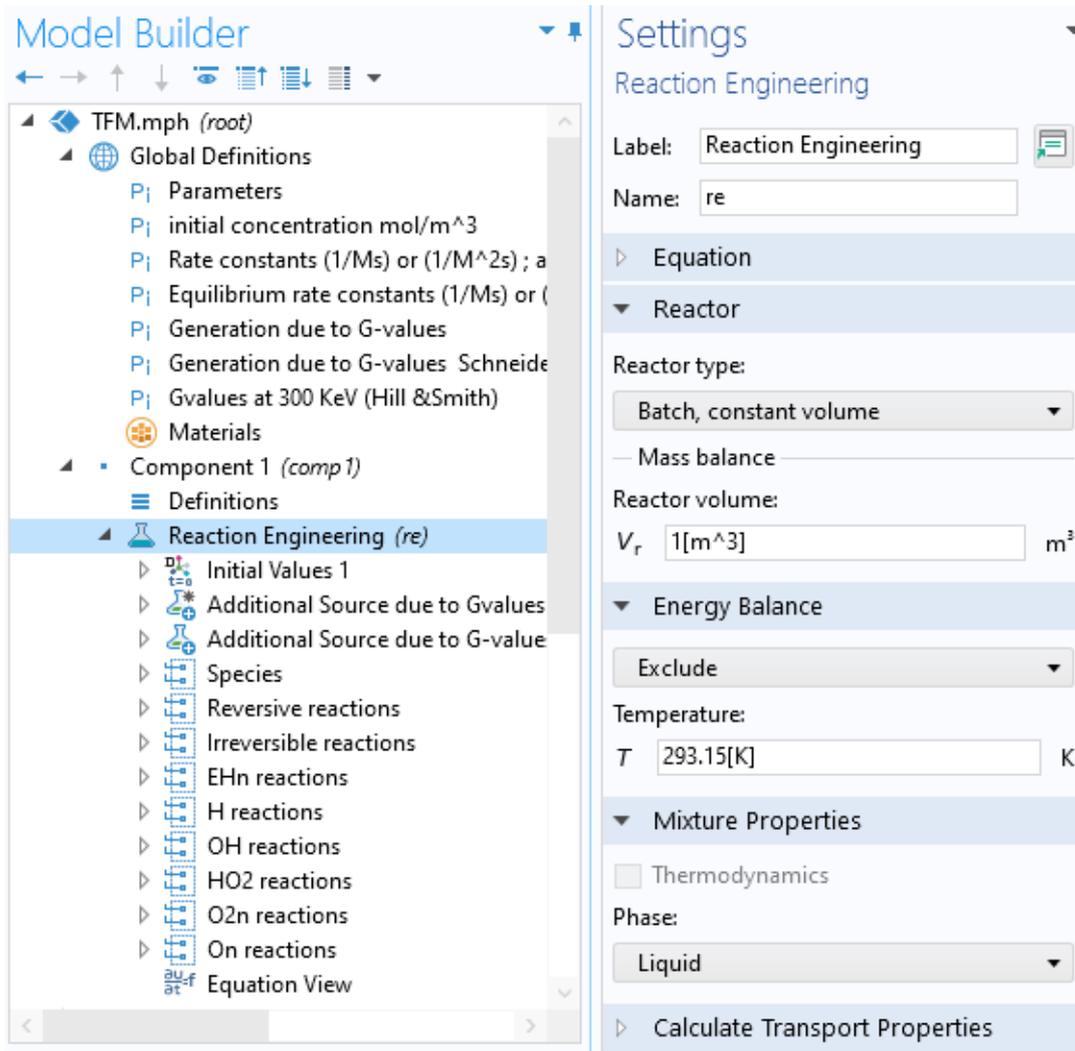


Figura 3 Interfaz física empleada: Reaction Engineering (re), para OD.

Se ha empleado el módulo de Ingeniería de la reacción como vemos en la Figura 3, para modelar y estudiar los efectos cinéticos en un reactor ideal. En nuestro caso se trata de un reactor tipo Batch de volumen constante donde ocurre la reacción.

Para simplificar los cálculos y así reducir el tiempo de cómputo se ha excluido el balance de energía, motivado por el hecho de que apenas tiene incidencia en el proceso ya que la temperatura de la disolución apenas aumenta unos pocos grados por efecto de la radiación [4].

Finalmente se indicó que la fase de la mezcla es líquida, al ser una disolución acuosa.

Aquí para poder definir bien el sistema se han incluido las 73 reacciones antes mencionadas, las cuales se han organizado en función de su reversibilidad y especie implicada, dando como resultado:

- Un set de 10 reacciones reversibles, de manera que se ha reducido en 10 el total de reacciones, quedando 65 reacciones a implementar.
- Un set de 5 reacciones irreversibles no agrupables según la especie implicada en el proceso.
- Un set de 11 reacciones reversibles donde el reactivo principal es el electron en disolución (e_n^-) proveniente de los productos primarios.
- Un set de 10 reacciones reversibles donde el reactivo principal es el radical hidrógeno (H) proveniente de los productos primarios.
- Un set de 9 reacciones reversibles donde el reactivo principal es el radical hidróxido (OH) proveniente de los productos primarios.
- Un set de 7 reacciones reversibles donde el reactivo principal es el radical dióxido de hidrógeno (HO_2) proveniente de los productos primarios.
- Un set de 6 reacciones reversibles donde el reactivo principal es la especie oxígeno molecular negativo (O_2^-) proveniente de los productos primarios.
- Un set de 7 reacciones reversibles donde el reactivo principal es la especie oxígeno atómico negativo (O^-) proveniente de los productos primarios.

Todas estos sets, puede verse en la Figura 15 del anexo 3. Cada uno de estas reacciones generó 16 especies, que se agruparon en grupo "Species".

Para definir las reacciones primero se seleccionó si esta era reversible o irreversible, y después se introdujeron los parámetros cinemáticos y la propia ecuación de velocidad de reacción que controla el proceso como vemos en la Figura 16 del anexo 3.

Además, se definieron dos fuentes adicionales (Additional source), para tener en cuenta el valor de los productos primarios generados en esa primera etapa que ocurría antes de 1 μ s, y así poder, mediante este modelo en OD, simular las posteriores reacciones en cadena que ocurren en esas 73 reacciones descritas anteriormente.

Se añadió una tercera fuente adicional para tener en cuenta la producción y gasto de agua, en el caso de tenerla en cuenta como una especie más y no como disolvente. Pero en un segundo paso se eliminó al comprobarse que era innecesaria puesto que podemos controlar el tipo de especie que es el agua mediante el nodo de especies, como se muestra en la Figura 4.

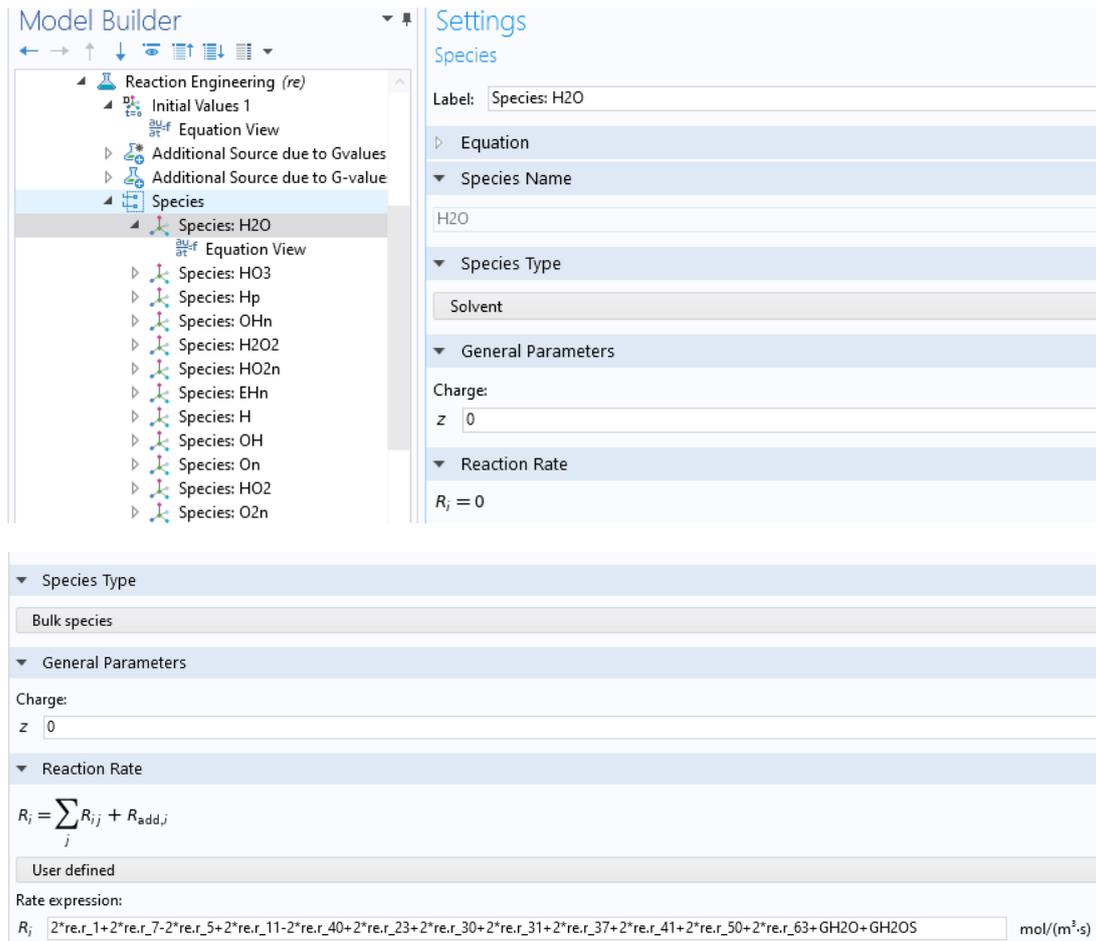


Figura 4 Agua considerada disolvente y soluto respectivamente.

6 Condiciones de contorno y mallado.

En cuanto a las condiciones de contorno no se han seleccionado ninguna para el caso en OD, para el caso en una dimensión se debería seleccionar la condición de no flujo, y las condiciones de reacción, una del contorno donde tiene lugar la reacción y otra en todos los contornos que es donde ocurre la difusión y posteriores reacciones.

Solo se emplearía un mallado en la simulación en 1D, 2D o 3D, en el caso de 1D sería una mallado controlado por la física con un tamaño normal de elemento.

7 Estudios

Para resolver el sistema se resolvió un estudio dependiente del tiempo, con varias configuraciones distintas, para ver la evolución de las especies a lo largo del tiempo.

Los estados diferentes del proceso estudiados fueron:

- 1 Un estudio aplicando una fuente adicional con los valores de G-values propuestos por Schnaider para el caso en que el agua se comporte como una especie más en la disolución.
- 2 Un estudio aplicando una fuente adicional con los valores de G-values propuestos por Schnaider para el caso en que el agua se comporte como un disolvente y por tanto con su concentración constante, es decir, no reacciona.
- 3 Un estudio aplicando un barrido paramétrico para ver cómo evolucionan las especies para diferentes doce rate para los dos casos anteriores.

En este apartado se encontró un problema con los resolvedores, las reacciones no tomaban los primero valores de tiempo (10^{-9} s). Esto se solucionó añadiendo un “time stepping” con un “initial step” de 10^{-9} s y unos pasos tomados por el resolvedor de forma “intermetiate”.

Por último, el paso de tiempo seleccionado para el estudio fue un rango en escala logarítmica desde 10^{-9} s a 1000 s, con 10000 pasos por década a fin de tener una buena precisión.

El reto de la simulación de este problema reside en la discretización en el tiempo de un set tan amplio de reacciones y con gran cantidad de puntos, que en OD no supone un problema de cómputo, pero al aumentar la geometría en futuros pasos se multiplicará el número de cálculos y puede suponer un problema.

Por este motivo es de suma importancia discutir cuales de las reacciones no tiene un efecto significativo en el estudio a fin de suprimirlas.

8 Resultados obtenidos

Cabe mencionar que los datos obtenidos por Schneider en bibliografía para el modelo homogéneo [5], mediante una simulación en Matlab, se muestran en la Figura 5:

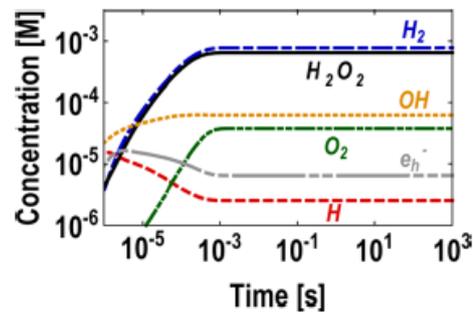


Figura 5 Concentración de e_h^- , H , H_2 , H_2O_2 , OH , y O_2 en función del tiempo para una irradiación continua con un doce rate de 7.5×10^7 (Gy/s).

Los resultados obtenidos han sido los siguientes:

- G-values propuestos de bibliografía y agua como disolvente

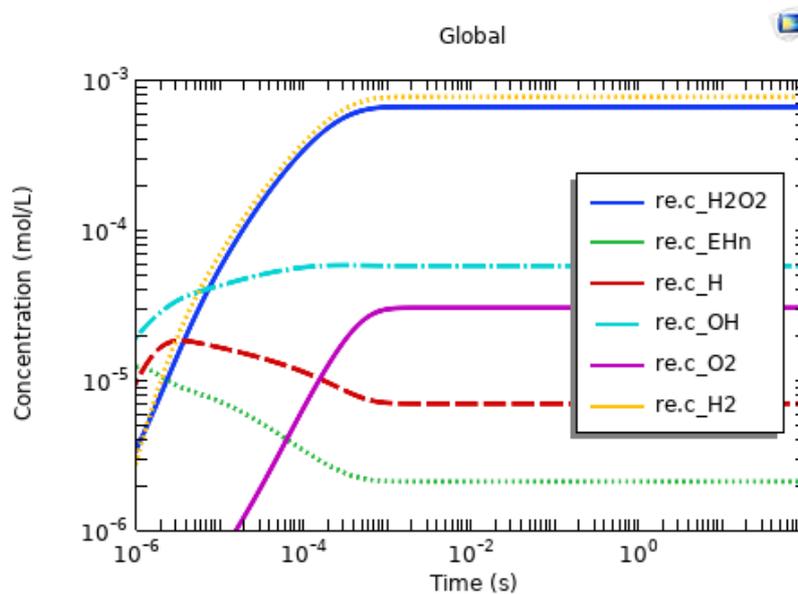


Figura 6 Simulación con la especie agua (H_2O) como disolvente.

Podemos ver en la Figura 6 como se asemeja bastante a los datos de la simulación de bibliografía [1].

- G-values propuestos de bibliografía y agua como soluto:

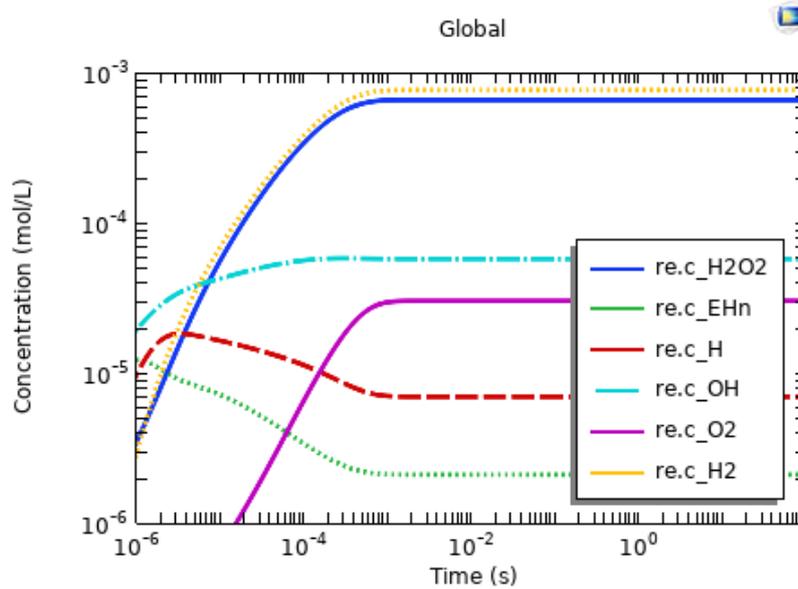


Figura 7 Simulación con la especie agua (H₂O) como soluto.

Podemos ver en la Figura 7 como para el caso en el que el agua es tratada como un soluto los resultados arrojados son los mismos.

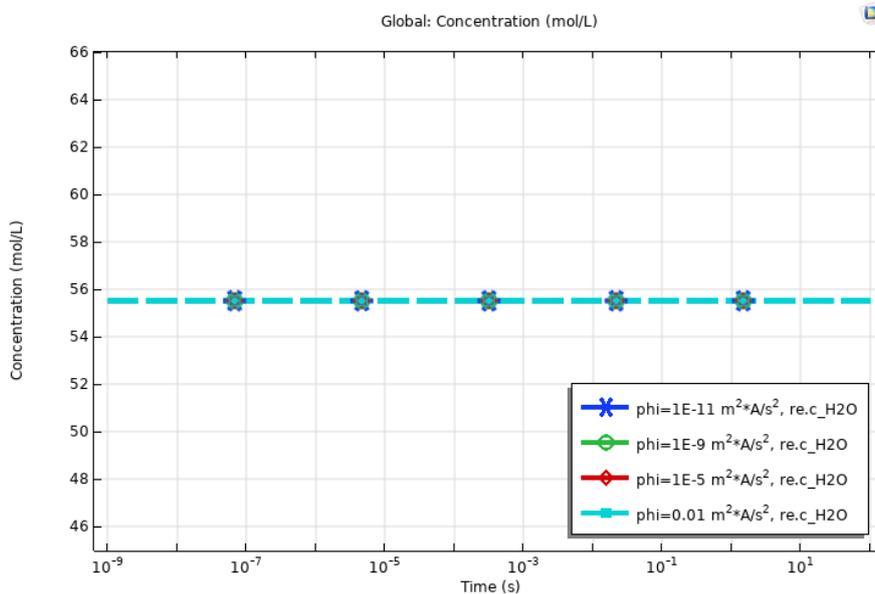


Figura 8 Evolución de la concentración de agua a lo largo del tiempo para diferentes dose ratio.

Como podemos ver se confirma que la concentración de agua se puede tomar como constante independientemente incluso de la intensidad con la que se irradia la región.

Si se simulase el modelo heterogéneo habría que tener en cuenta la disminución de la concentración de cada una de las especies una vez comienzan a difundir, tal y como se muestra en la Figura 17 del anexo 4.

Sin embargo, el resto de las especies si se ven afectadas por el aumento del doce rate, como se muestra en la Figura 9.

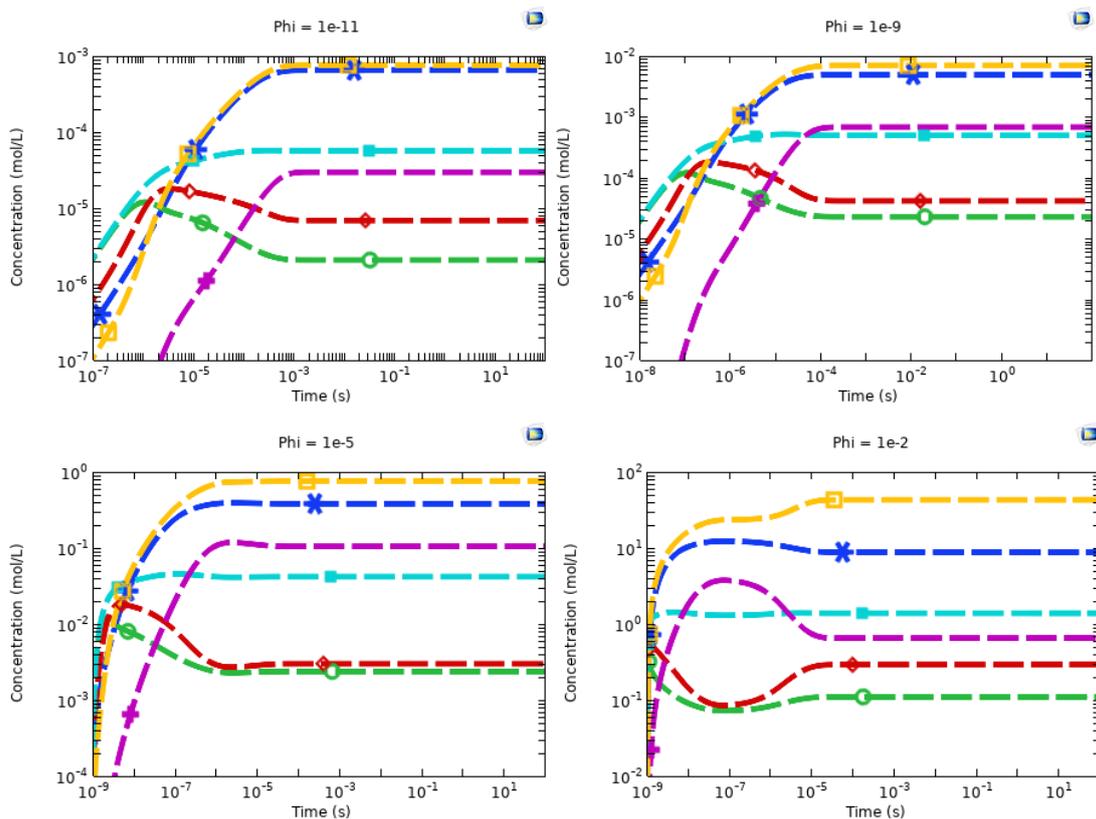


Figura 9 Evolución de las concentraciones de cada una de las especies cuando aumentamos la intensidad con la que irradiamos electrones.

Podemos ver como a medida que aumentamos el doce rate (ϕ), el cual es $1 \cdot 10^{-11}$ para los ejemplos mostrados en la Figura 6 y la Figura 7, la producción de cada una de estas reacciones ocurre antes y a mayor velocidad, excepto para el último de los casos en el que vemos que ocurren perturbaciones.

En cuanto al estado estacionario, también se alcanza antes conforme mayor es el valor de ϕ , igualmente ocurren perturbaciones del sistema para el último de los ejemplos.

9 Conclusiones

Podemos concluir principalmente que la simulación en Comsol Multiphysics se acerca bastante a las conseguidas mediante Matlab y que describen el proceso físico de la microscopía electrónica en medio acuoso, convirtiéndola en una herramienta de gran potencial para describir este tipo de sistemas.

Una vez abarcado el reto de la discretización en el tiempo de un set de 65 reacciones satisfactoriamente, la situación global incita a pensar en el siguiente paso, la simulación en 1D, 2D y 3D.

Para esto último habría que generar un modelo dependiente del espacio desde el módulo de ingeniería química y añadir otros módulos físicos como pueden ser el de transporte de especies diluida, transferencia de calor y electroquímica, estudiando el problema a nivel multifísico lo cual nos presentaría un reto muy interesante.

Por otro lado, podemos concluir que en este tipo de estudios la intensidad con la que incide el haz de electrones, sobre la región de la disolución acuosa, afecta de manera que alcanza antes el estado estacionario y además se llega a este de manera más rápida, ya que la velocidad cinética es mayor.

Por otro lado, podemos ver como para el caso homogéneo simulado en 0D, se alcanza el estado estacionario para esas 6 especies primarias mostradas en las gráficas para unos tiempos de $1 \cdot 10^{-4}$ s a $1 \cdot 10^{-6}$ s cuando el parámetro phi oscila entre $1 \cdot 10^{-11}$ s y $1 \cdot 10^{-2}$ s, concluyendo que se trata de un set de reacciones casi instantáneas. Por este motivo sería muy interesante estudiar cuales de todas las reacciones no tiene lugar por su lentitud y quitarlas de la simulación, con el fin de ahorrar costes computacionales.

Referencias

- [1] N.M. Schneider, M.M. Norton, B.J. Mendel, J.M. Grogan, F.M. Ross, H.H. Bau, Electron-Water interactions and implications for liquid cell electron microscopy, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 22373–22382. <https://doi.org/10.1021/jp507400n>.
- [2] T.J. Woehl, T. Moser, J.E. Evans, F.M. Ross, Electron-beam-driven chemical processes during liquid phase transmission electron microscopy, *MRS Bull.* 45 (2020) 746–753. <https://doi.org/10.1557/mrs.2020.227>.
- [3] T. Gupta, N.M. Schneider, J.H. Park, D. Steingart, F.M. Ross, Spatially dependent dose rate in liquid cell transmission electron microscopy, *Nanoscale.* 10 (2018) 7702–7710. <https://doi.org/10.1039/c8nr01935e>.
- [4] N.M. Schneider, M.M. Norton, B.J. Mendel, J.M. Grogan, F.M. Ross, H.H. Bau, Supplementary Information For: Electron-Water Interactions And Implications For Liquid Cell Electron Microscopy, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 22373–22382.
- [5] N.M. Schneider, Electron Beam Effects in Liquid Cell TEM and STEM 7.2 Electron Energy Loss in Liquids, (2017) 140–163.

Anexos

Anexo 1: Ecuaciones producidas por la interacción de un haz de electrones en agua [4].

Reaction #	Equilibria	pK _a (25°C)
2	$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	13.999
3	$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^-$	11.65
4	$OH \leftrightarrow H^+ + O^-$	11.9
5	$HO_2 \leftrightarrow H^+ + O_2^-$	4.57
6	$H \leftrightarrow H^+ + e_{aq}^-$	9.77
	Chemical Reaction	Rate Constant (25°C) (M ⁻¹ s ⁻¹ unless specified otherwise)
7	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	1.4×10^{11}
8	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	$\frac{k_7 \times K_2}{[H_2O]} s^{-1}$
9	$H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2^-$	$k_{10} \times K_3 s^{-1}$
10	$H^+ + HO_2^- \rightarrow H_2O_2$	5.0×10^{10}
11	$H_2O_2 + OH^- \rightarrow HO_2^- + H_2O$	1.3×10^{10}
12	$HO_2^- + H_2O \rightarrow H_2O_2 + OH^-$	$\frac{k_{11} \times K_2}{K_3 \times [H_2O]}$
13	$e_{aq}^- + H_2O \rightarrow H + OH^-$	1.9×10^7
14	$H + OH^- \rightarrow e_{aq}^- + H_2O$	2.2×10^7
15	$H \rightarrow e_{aq}^- + H^+$	$k_{16} \times K_6 s^{-1}$
16	$e_{aq}^- + H^+ \rightarrow H$	2.3×10^{10}
17	$OH + OH^- \rightarrow O^- + H_2O$	1.3×10^{10}
18	$O^- + H_2O \rightarrow OH + OH^-$	$\frac{k_{17} \times K_2}{K_4 \times [H_2O]}$
19	$OH \rightarrow O^- + H^+$	$k_{20} \times K_4 s^{-1}$
20	$O^- + H^+ \rightarrow OH$	1.0×10^{11}
21	$HO_2 \rightarrow O_2^- + H^+$	$k_{22} \times K_5 s^{-1}$
22	$O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2$	5.0×10^{10}
23	$HO_2 + OH^- \rightarrow O_2^- + H_2O$	5.0×10^{10}
24	$O_2^- + H_2O \rightarrow HO_2 + OH^-$	$\frac{k_{23} \times K_2}{K_2 \times [H_2O]}$
25	$e_{aq}^- + OH \rightarrow OH^-$	3.0×10^{10}
26	$e_{aq}^- + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^-$	1.1×10^{10}
27	$e_{aq}^- + O_2^- + H_2O \rightarrow HO_2^- + OH^-$	$\frac{1.3 \times 10^{10}}{[H_2O]} M^{-2} s^{-1}$
28	$e_{aq}^- + HO_2 \rightarrow HO_2^-$	2.0×10^{10}
29	$e_{aq}^- + O_2 \rightarrow O_2^-$	1.9×10^{10}
30	$e_{aq}^- + e_{aq}^- + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$\frac{5.5 \times 10^9}{[H_2O]^2} M^{-3} s^{-1}$
31	$e_{aq}^- + H + H_2O \rightarrow H_2 + OH^-$	$\frac{2.5 \times 10^{10}}{[H_2O]} M^{-2} s^{-1}$
32	$e_{aq}^- + HO_2 \rightarrow O^- + OH^-$	3.5×10^9
33	$e_{aq}^- + O^- + H_2O \rightarrow OH^- + OH^-$	$\frac{2.2 \times 10^{10}}{[H_2O]} M^{-2} s^{-1}$
34	$e_{aq}^- + O_3^- + H_2O \rightarrow O_2 + OH^- + OH^-$	$\frac{1.6 \times 10^{10}}{[H_2O]} M^{-2} s^{-1}$
35	$e_{aq}^- + O_3 \rightarrow O_3^-$	3.6×10^{10}
36	$H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$	1.1×10^4

37	$H + O^- \rightarrow OH^-$	1.0×10^{10}
38	$H + HO_2^- \rightarrow OH + OH^-$	9.0×10^7
39	$H + O_3^- \rightarrow OH^- + O_2$	1.0×10^{10}
40	$H + H \rightarrow H_2$	7.8×10^9
41	$H + OH \rightarrow H_2O$	7.0×10^9
42	$H + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O$	9.0×10^7
43	$H + O_2 \rightarrow HO_2$	2.1×10^{10}
44	$H + HO_2 \rightarrow H_2O_2$	1.8×10^{10}
45	$H + O_2^- \rightarrow HO_2^-$	1.8×10^{10}
46	$H + O_3 \rightarrow HO_3$	3.8×10^{10}
47	$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	3.6×10^9
48	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	6.0×10^9
49	$OH + O_2^- \rightarrow OH^- + O_2$	8.2×10^9
50	$OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$	4.3×10^7
51	$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	2.7×10^7
52	$OH + O^- \rightarrow HO_2^-$	2.5×10^{10}
53	$OH + HO_2^- \rightarrow HO_2 + OH^-$	7.5×10^9
54	$OH + O_3^- \rightarrow O_3 + OH^-$	2.6×10^9
55	$OH + O_3^- \rightarrow O_2^- + O_2^- + H^+$	6.0×10^9
56	$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	1.1×10^8
57	$HO_2 + O_2^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	8.0×10^7
58	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	7.0×10^5
59	$HO_2 + O^- \rightarrow O_2 + OH^-$	6.0×10^9
60	$HO_2 + H_2O_2 \rightarrow OH + O_2 + H_2O$	5.0×10^{-1}
61	$HO_2 + HO_2^- \rightarrow OH + O_2 + OH^-$	5.0×10^{-1}
62	$HO_2 + O_3^- \rightarrow O_2 + O_2 + OH^-$	6.0×10^9
63	$HO_2 + O_3 \rightarrow HO_3 + O_2$	5.0×10^8
64	$O_2^- + O_2^- + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 + 2OH^-$	$\frac{1.0 \times 10^4}{[H_2O]^2} M^{-3} s^{-1}$
65	$O_2^- + O^- + H_2O \rightarrow O_2 + 2OH^-$	$\frac{6.0 \times 10^8}{[H_2O]} M^{-2} s^{-1}$
66	$O_2^- + H_2O_2 \rightarrow OH + O_2 + OH^-$	1.3×10^{-1}
67	$O_2^- + HO_2^- \rightarrow O^- + O_2 + OH^-$	1.3×10^{-1}
68	$O_2^- + O_3^- + H_2O \rightarrow O_2 + O_2 + 2OH^-$	$\frac{1.0 \times 10^4}{[H_2O]} M^{-2} s^{-1}$
69	$O_2^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O_2$	1.5×10^9
70	$O^- + O^- + H_2O \rightarrow HO_2^- + OH^-$	$\frac{1.0 \times 10^9}{[H_2O]} M^{-2} s^{-1}$
71	$O^- + O_2 \rightarrow O_3^-$	3.6×10^9
72	$O^- + H_2 \rightarrow H + OH^-$	8.0×10^7
73	$O^- + H_2O_2 \rightarrow O_2^- + H_2O$	5.0×10^8
74	$O^- + HO_2^- \rightarrow O_2^- + OH^-$	4.0×10^8
75	$O^- + O_3^- \rightarrow O_2^- + O_2^-$	7.0×10^8
76	$O^- + O_3 \rightarrow O_2^- + O_2$	5.0×10^9
77	$O_3^- \rightarrow O_2 + O^-$	$3.3 \times 10^3 s^{-1}$
78	$O_3^- + H^+ \rightarrow O_2 + OH$	9.0×10^{10}
79	$HO_3 \rightarrow O_2 + OH$	$1.1 \times 10^5 s^{-1}$

Tabla 1 Lista completa de las reacciones que definen el sistema de reacción [4].

Anexo 2: Parámetros empleados

Name	Expression	Value	Description
phi	$(S^*)/(\pi \cdot a^2)$	1.02E-11 m ² ·A...	Doserate depending on f...
S	$2[(\text{MeV} \cdot \text{cm}^2)/(\text{g})]$	3.2044E-14 m ⁴ ...	Stopping power
I	1e-9[A]	1E-9 A	Current
a	1e-4[cm]	1E-6 m	Beam radius
F	F_const	96485 C/mol	Faraday constant
rho	0.997[g/cm ³]	997 kg/m ³	Density of water

Figura 10 Parámetros empleados para la simulación del sistema,

Name	Expression	Value	Description
REHn	0[mol/m ³]	0 mol/m ³	initial concentration
RHp	1e-4[mol/m ³]	1E-4 mol/m ³	
ROHn	1e-4[mol/m ³]	1E-4 mol/m ³	
RH2O2	0[mol/m ³]	0 mol/m ³	
RHO2n	0[mol/m ³]	0 mol/m ³	
RH	0[mol/m ³]	0 mol/m ³	
ROH	0[mol/m ³]	0 mol/m ³	
ROn	0[mol/m ³]	0 mol/m ³	
RHO2	0[mol/m ³]	0 mol/m ³	
RO2n	0[mol/m ³]	0 mol/m ³	
RO2	0[mol/m ³]	0 mol/m ³	
RH2	0[mol/m ³]	0 mol/m ³	
RO3n	0[mol/m ³]	0 mol/m ³	
RO3	0[mol/m ³]	0 mol/m ³	
RHO3	0[mol/m ³]	0 mol/m ³	
RH2O	(1000000/18.01528)...	55508 mol/m ³	

Figura 11 Concentraciones iniciales de las 16 especies primarias.

Name	Expression	Value	Description
K1	$10^{-13.999}[(\text{mol}/\text{L})]$	1.0023E-8 mol...	equilibrium rate constant...
K2	$10^{-11.65}[(\text{mol}/\text{L})]$	2.2387E-9 mol...	
K3	$10^{-11.9}[(\text{mol}/\text{L})]$	1.2589E-9 mol...	
K4	$10^{-4.57}[(\text{mol}/\text{L})]$	0.026915 mol/...	
K5	$10^{-9.77}[(\text{mol}/\text{L})]$	1.6982E-7 mol...	

Figura 12 Constantes de equilibrio de reacción de las 5 primera reacciones de equilibrio.

Name	Expression	Value	Description
GEHnS	$(\rho \cdot \text{phi} \cdot \text{gEHn})/(\text{F})$	22827 mol/(m...	generation due to Gvalues
GHpS	$(\rho \cdot \text{phi} \cdot \text{gHp})/(\text{F})$	29076 mol/(m...	
GOHnS	$(\rho \cdot \text{phi} \cdot \text{gOHn})/(\text{F})$	6249.4 mol/(...	
GH2O2S	$(\rho \cdot \text{phi} \cdot \text{gH2O2})/(\text{F})$	3091.8 mol/(...	
GHS	$(\rho \cdot \text{phi} \cdot \text{gH})/(\text{F})$	6578.3 mol/(...	
GOHS	$(\rho \cdot \text{phi} \cdot \text{gOH})/(\text{F})$	23879 mol/(m...	
GHO2S	$(\rho \cdot \text{phi} \cdot \text{gHO2})/(\text{F})$	526.26 mol/(...	
GH2S	$(\rho \cdot \text{phi} \cdot \text{gH2})/(\text{F})$	1118.3 mol/(...	
GH2OS	$(\rho \cdot \text{phi} \cdot \text{gH2O})/(\text{F})$	-37365 mol/(...	

Figura 13 G-value modificados mediante el parámetro phi.

Name	Expression	Value	Description
GEHn	2.701033709730987...	27010 mol/(m...	generation due to Gvalues
GH2O	-(GOHn+2*GH2O2...	-44213 mol/(...	
GH2	1.323272999003653...	1323.3 mol/(...	
GHO2	6.227167054134840...	622.72 mol/(...	
GOH	2.825577050813684...	28256 mol/(m...	
GH	7.783958817668550...	7784 mol/(m³ ...	
GH2O2	3.658460644304218...	3658.5 mol/(...	
GOHn	7.394760876785121...	7394.8 mol/(...	
GHp	3.440509797409499...	34405 mol/(m...	

Figura 14 G-value propuestos por Schneider.

Anexo 3: Sets de reacciones implementadas y su configuración.

Reaction Engineering (re)

- Initial Values 1
 - Reversible reactions
 - 1: $\text{Hp} + \text{OHn} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
 - 2: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Hp} + \text{HO}_2\text{n}$
 - 7: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OHn} \rightleftharpoons \text{HO}_2\text{n} + \text{H}_2\text{O}$
 - 5: $\text{EHn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OHn}$
 - 6: $\text{H} \rightleftharpoons \text{Hp} + \text{EHn}$
 - 8: $\text{H} \rightleftharpoons \text{Hp} + \text{EHn}$
 - 9: $\text{OH} \rightleftharpoons \text{On} + \text{Hp}$
 - 10: $\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{Hp} + \text{O}_2\text{n}$
 - 11: $\text{HO}_2 + \text{OHn} \rightleftharpoons \text{O}_2\text{n} + \text{H}_2\text{O}$
 - 40: $\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{OH}$

H reactions

- 26: $\text{H} + \text{On} \rightleftharpoons \text{OHn}$
- 27: $\text{H} + \text{HO}_2\text{n} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OHn}$
- 28: $\text{H} + \text{O}_3\text{n} \rightleftharpoons \text{OHn} + \text{O}_2$
- 29: $\text{H} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$
- 30: $\text{H} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
- 31: $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
- 32: $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2$
- 33: $\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$
- 34: $\text{H} + \text{O}_2\text{n} \rightleftharpoons \text{HO}_2\text{n}$
- 35: $\text{H} + \text{O}_3 \rightleftharpoons \text{HO}_3$

EHn reactions

- 12: $\text{EHn} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{OHn}$
- 13: $\text{EHn} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OHn}$
- 14: $\text{EHn} + \text{O}_2\text{n} \rightleftharpoons \text{HO}_2\text{n} + \text{OHn}$
- 15: $\text{EHn} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2\text{n}$
- 16: $\text{EHn} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2\text{n}$
- 17: $\text{EHn} + \text{EHn} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OHn}$
- 18: $\text{EHn} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{OHn}$
- 19: $\text{EHn} + \text{HO}_2\text{n} \rightleftharpoons \text{On} + \text{OHn}$
- 20: $\text{EHn} + \text{On} \rightleftharpoons \text{OHn} + \text{OHn}$
- 21: $\text{EHn} + \text{O}_3\text{n} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{OHn} + \text{OHn}$
- 22: $\text{EHn} + \text{O}_3 \rightleftharpoons \text{O}_3\text{n}$

OH reactions

- 36: $\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$
- 37: $\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- 38: $\text{OH} + \text{O}_2\text{n} \rightleftharpoons \text{OHn} + \text{O}_2$
- 41: $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 42: $\text{OH} + \text{On} \rightleftharpoons \text{HO}_2\text{n}$
- 43: $\text{OH} + \text{HO}_2\text{n} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{OHn}$
- 44: $\text{OH} + \text{O}_3\text{n} \rightleftharpoons \text{O}_3 + \text{OHn}$
- 45: $\text{OH} + \text{O}_3\text{n} \rightleftharpoons \text{O}_2\text{n} + \text{O}_2\text{n} + \text{Hp}$
- 46: $\text{OH} + \text{O}_3 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{O}_2$

On reactions

- 60: $\text{On} + \text{On} \rightleftharpoons \text{HO}_2\text{n} + \text{OHn}$
- 61: $\text{On} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_3\text{n}$
- 62: $\text{On} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{OHn}$
- 63: $\text{On} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2\text{n} + \text{H}_2\text{O}$
- 64: $\text{On} + \text{HO}_2\text{n} \rightleftharpoons \text{O}_2\text{n} + \text{OHn}$
- 65: $\text{On} + \text{O}_3\text{n} \rightleftharpoons \text{O}_2\text{n} + \text{O}_2\text{n}$
- 66: $\text{On} + \text{O}_3 \rightleftharpoons \text{O}_2\text{n} + \text{O}_2$

HO2 reactions

- 47: $\text{HO}_2 + \text{O}_2\text{n} \rightleftharpoons \text{HO}_2\text{n} + \text{O}_2$
- 48: $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
- 49: $\text{HO}_2 + \text{On} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{OHn}$
- 50: $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 51: $\text{HO}_2 + \text{HO}_2\text{n} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}_2 + \text{OHn}$
- 52: $\text{HO}_2 + \text{O}_3\text{n} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OHn}$
- 53: $\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightleftharpoons \text{HO}_3 + \text{O}_2$

Irreversible reactions

- 23: $\text{OH} + \text{OHn} \rightleftharpoons \text{On} + \text{H}_2\text{O}$
- 24: $\text{On} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OHn}$
- 67: $\text{O}_3\text{n} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{On}$
- 68: $\text{O}_3\text{n} + \text{Hp} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{OH}$
- 69: $\text{HO}_3 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{OH}$

O2n reactions

- 54: $\text{O}_2\text{n} + \text{O}_2\text{n} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + 2\text{OHn}$
- 55: $\text{O}_2\text{n} + \text{On} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{OHn}$
- 56: $\text{O}_2\text{n} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}_2 + \text{OHn}$
- 57: $\text{O}_2\text{n} + \text{HO}_2\text{n} \rightleftharpoons \text{On} + \text{O}_2 + \text{OHn}$
- 58: $\text{O}_2\text{n} + \text{O}_3\text{n} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{O}_2 + 2\text{OHn}$
- 59: $\text{O}_2\text{n} + \text{O}_3 \rightleftharpoons \text{O}_3\text{n} + \text{O}_2$

Figura 15 Set de reacciones implementados en Comsol.

Reaction

Label:

Reaction Formula Balance

Formula: Apply

Reaction type: Reversible

$R_i = \sum_j \nu_{ij} r_j$

Reaction Rate User defined

Reaction rate: mol/(m³.s) Reset to Default

Volumetric overall reaction order

Forward:

Reverse:

Rate Constants

Specify equilibrium constant

Use Arrhenius expressions

Forward rate constant: m³/(s.mol)

Reverse rate constant: 1/s

Reaction Formula Balance

Formula: Apply

Reaction type: Irreversible

$R_i = \sum_j \nu_{ij} r_j$

Reaction Rate User defined

Reaction rate: mol/(m³.s) Reset to Default

Volumetric overall reaction order

Forward:

Rate Constants

Use Arrhenius expressions

Forward rate constant: m³/(s.mol)

Figura 16 Configuración de las reacciones reversible e irreversible.

Anexo 4: Datos obtenidos por Schnaider para un sistema heterogéneo.

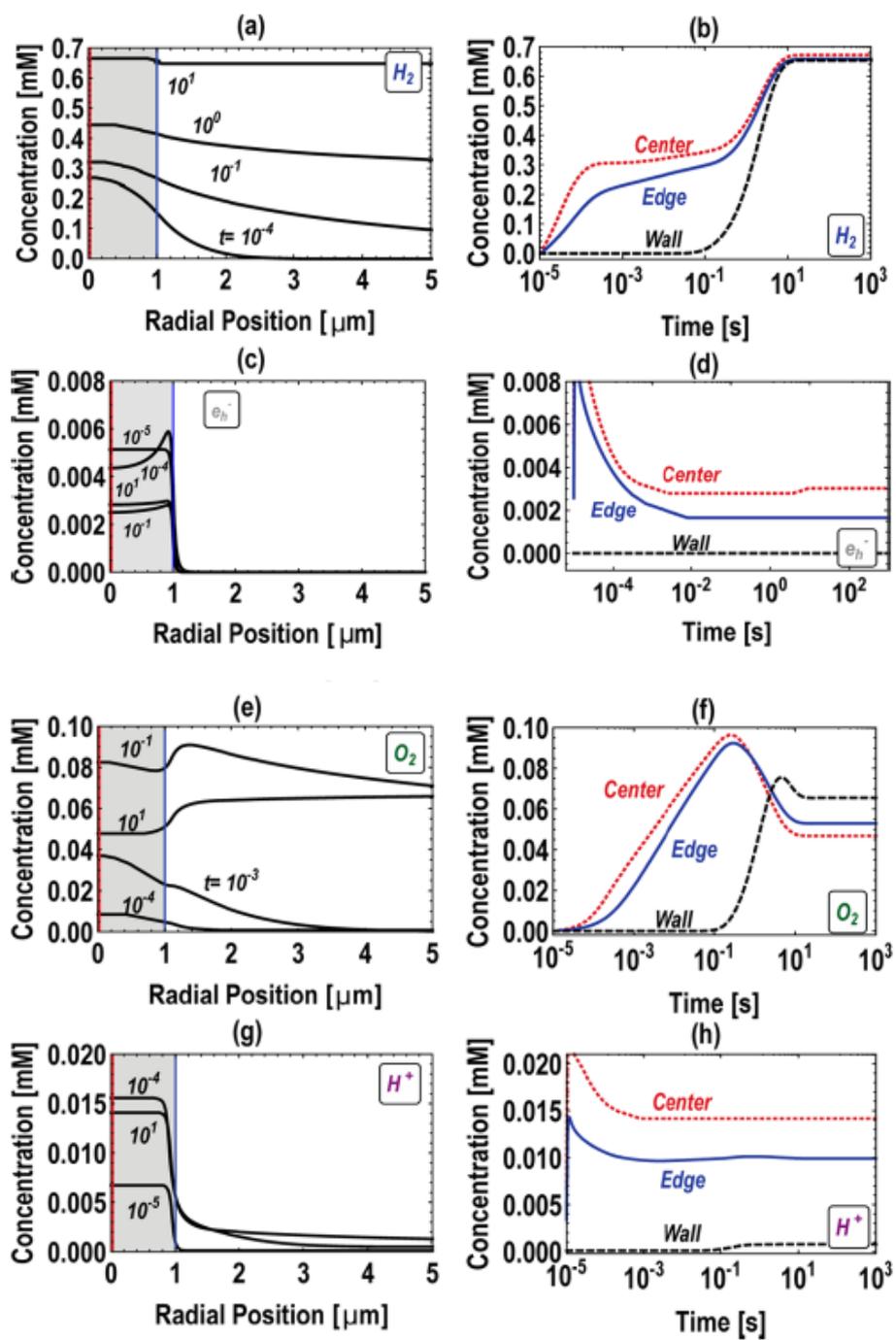


Figura 17 Evolución de la especie para el modelo heterogéneo irradiadas con un dose rate de 7.5×10^7 (Gy/s) [2].