

# Cálculo de Secciones Eficaces de Ionización Simple de Blancos Moleculares por Impacto de Protones

M. E. GALASSI<sup>(1)</sup>, P. D. FAINSTEIN<sup>(2)</sup>, G. H. OLIVERA<sup>(3)</sup>, M. BEUVE<sup>(4)</sup> y R. D. RIVAROLA<sup>(1)</sup>

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

(2) Centro Atómico Bariloche, 8400 San Carlos de Bariloche.

(3) Dep. of Med. Phys., Medical School, University of Wisconsin-Madison, 1530 Medical Sciences Center, 1300 University Avenue, Madison, WI 53706-1532, USA.

(4) Centre Interdisciplinaire de Recherches Ion-Laser, BP 5133, 14070 Caen, Francia.

*Correo electrónico: galassi@fceia.unr.edu.ar*

Se calcularon secciones eficaces doblemente diferenciales (SEDD) de ionización simple por impacto de protones sobre blancos de N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> aplicando el modelo CDW-EIS (Continuum Distorted Wave - Eikonal Initial State). Para emplear el formalismo de onda distorsionada en el tratamiento de moléculas, se han realizado dos aproximaciones: una que hace uso de la regla de aditividad de Bragg y otra basada en el método LCAO (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos). En el primer caso no se tiene en cuenta el carácter molecular del blanco, ya que la sección eficaz molecular se calcula como la suma de las secciones eficaces correspondientes a cada tipo de átomo interviniente, multiplicadas por el número de éstos en la molécula. Una mejor descripción del blanco se logra calculando la SEDD de cada orbital molecular como una combinación lineal de SEDD atómicas cuyos coeficientes surgen de realizar un análisis poblacional. Las energías de enlace correspondientes a cada orbital molecular se han extraído de espectros experimentales. Se presentan también secciones eficaces totales (SET) de ionización simple de los blancos moleculares antes citados. Todos los resultados obtenidos se comparan con datos experimentales.

Double differential cross sections (SEDD) of single ionization for proton impact on N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> have been calculated applying the CDW-EIS model (Continuum-Distorted-Wave-Eikonal-Initial-State). Two different approximations were considered to employ the distorted wave formalism in the case of molecular targets: the Bragg's additivity rule and another based on the LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) approximation. In the first case, the molecular character was not taken into account. The cross section is calculated as the sum of the ones corresponding to each atom constituting the molecule, multiplied by the number of these atoms in the molecule. A better description of the target is obtained approximating the molecular SEDD as a linear combination of atomic SEDD, with coefficients determined from a population analysis of the atomic constituents of the molecule. The binding energies have been extracted from experimental spectra. Total ionisation cross sections are also presented. Results are compared with experimental data.

## I. INTRODUCCIÓN

El conocimiento de las secciones eficaces diferenciales y totales de ionización es de gran interés en áreas de física de la atmósfera, plasmas y física biológica entre otros campos. En particular, una aplicación importante de estos resultados se halla en el área de la radioterapia.

Cuando se expone un tejido humano a la radiación ionizante, se producen al azar diversos cambios en el código genético celular (mutaciones). Estos cambios tienen su origen, en la mayoría de los casos, en la ionización de la estructura del ADN ya sea por una acción directa de las radiaciones ionizantes o por la formación de radicales libres en las vecindades del mismo, los cuales son altamente reactivos. La naturaleza y probabilidad del daño biológico debido al daño sobre el ADN depende de la densidad de energía depositada a lo largo de la trayectoria del haz que interseca al ADN y también de la compleja interrelación entre el daño y la reparación enzimática de la célula. Una de las magnitudes básicas que se utilizan para cuantificar la interacción de la radiación con la materia es la dosis

absorbida, que se define como la energía impartida a un pequeño elemento de materia dividida por la masa del mismo.

Para calcular la dosis absorbida por un material irradiado, se requiere conocer la distribución espacial de la energía depositada. Las densidades de energía deben calcularse en función de la posición y del tiempo, utilizando las secciones eficaces diferenciales y totales de excitación e ionización que describen estos procesos en los átomos y moléculas del blanco biológico. Puesto que la materia viva está constituida no sólo por cadenas moleculares complejas, sino también por moléculas simples tales como N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, es de gran interés estudiar los diversos fenómenos que dan lugar a la ionización de las mismas por impacto de iones pesados. Las moléculas de agua y de oxígeno fueron estudiadas precedentemente por algunos de los autores que participan en la presente contribución [1], utilizando diferentes aproximaciones. Se observó que los resultados mejoran notablemente al considerar el carácter molecular del blanco (especialmente a energías intermedias), limitándose la validez de la regla de aditividad de Bragg para el cálculo de SET.

En el presente trabajo se calculan secciones eficaces doblemente diferenciales y totales de ionización por impacto de protones sobre blancos moleculares de  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  y  $CO_2$  y se las compara con experimentos existentes.

## II. MODELO TEÓRICO

Cuando se emite un electrón como resultado de la colisión de un proyectil cargado con un átomo o molécula, decimos que se ha producido la ionización simple del blanco. Dicho electrón, luego de la colisión, se mueve simultáneamente en los campos coulombianos combinados del ion blanco residual y del proyectil. Estos campos, al ser de largo rango, afectan la trayectoria electrónica aún a grandes distancias de la región de colisión. Bajo el formalismo de onda distorsionada, un modelo que tiene en cuenta dicho comportamiento y que satisface condiciones asintóticas correctas entrantes es el modelo CDW-EIS. La aplicación de este formalismo al tratamiento del proceso de ionización de blancos atómicos multielectrónicos se realizó dentro de la aproximación parámetro de impacto, siguiendo el método desarrollado por Fainstein *et al* [2] de reducción del problema multielectrónico al de un electrón activo. Esta aproximación se basa en el hecho que una colisión ion-átomo multielectrónico a altas energías involucra, como reacción principal, la transición de un sólo electrón al que suele denominarse *activo*. Se describen los estados inicial y final del electrón desde el sistema del laboratorio, en primera aproximación, por las funciones de onda distorsionadas:

$$\chi_i^{+EIS} = \phi_i(\bar{x}) \exp(-i\varepsilon_i t) \exp\{-i\nu \ln(vs + \bar{v} \cdot \bar{s})\} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \chi_i^{-CDW} &= (2\pi)^{-3/2} \exp(i\bar{k} \cdot \bar{x} - iE_k t) \\ &N^*(\xi)_1 F_1(-i\xi; 1; -ikx - i\bar{k} \cdot \bar{x}) \\ &N^*(\zeta)_1 F_1(-i\zeta; 1; -ips - i\bar{p} \cdot \bar{s}) \end{aligned} \quad (2)$$

donde  $\phi_i(\bar{x})$  representa el estado ligado inicial con energía orbital  $\varepsilon_i$ ,  $\bar{k}(\bar{p})$  es el momento del electrón respecto al blanco (proyectil),  $\bar{x}(\bar{s})$  la posición del electrón respecto al blanco (proyectil),  $\bar{v}$  la velocidad de impacto del proyectil,  $E_k = \frac{k^2}{2}$ ,  $\nu = Z_P/\nu$ ,  $\zeta = Z_P/p$  y  $\xi = Z_T^*/k$ .

Como puede observarse en la ecuación (1), el estado ligado inicial se encuentra afectado por la presencia del campo coulombiano del proyectil, mientras que en el estado final (ecuación 2) se describe al electrón en un continuo simultáneo de dos centros, debido a la presencia del ion blanco residual y del proyectil (ambos tratados en un pie de igualdad).

Para el caso de colisiones con blancos

multielectrónicos, se describió el estado ligado inicial por funciones de Roothaan-Hartree-Fock (RHF) [3] o de Slater (SL) [4], dependiendo del modelo utilizado para tratar al blanco molecular (como se verá en detalle a posteriori). Se aproximó el estado final del continuo por funciones de onda coulombianas con cargas nucleares efectivas obtenidas a partir de la energía orbital molecular inicial según la prescripción de Belkic [5]:  $Z_T^* = \sqrt{-2n\varepsilon_i}$  donde  $n$  es el número cuántico principal correspondiente a cada uno de los orbitales atómicos constituyentes del estado molecular del electrón activo.

### § Cálculo de secciones eficaces atómicas

Partiendo de la amplitud de transición en función del parámetro de impacto  $\rho$ :

$$\begin{aligned} A_{ik}^+(\bar{\rho}) &= -i \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \chi_f^{-CDW} | W_f^{CDW*} | \chi_i^{+EIS} \rangle \\ &= -i (\rho\nu)^{2iZ_T^*/\nu} (2\pi)^{-1} \int d\bar{\eta} e^{-i\bar{\rho} \cdot \bar{\eta}} R(\bar{\eta}) \end{aligned} \quad (3)$$

donde  $W_f^{CDW}$  es la perturbación en el canal final, se obtiene la sección eficaz de ionización doble diferencial en las coordenadas electrónicas (SEDD) del siguiente modo:

$$\sigma(E_k, \theta) = k \int d\bar{\eta} |R(\bar{\eta})|^2 \quad (4)$$

En las expresiones (3) y (4)  $R(\bar{\eta})$  representa la amplitud de transición en función del momento transferido transversal  $\bar{\eta}$ .

Las secciones eficaces simple diferenciales y totales se calculan integrando la ec. (4) en ángulo y energía del electrón.

### § Cálculo de secciones eficaces para blancos moleculares

Un cálculo riguroso de SEDD de ionización de blancos moleculares exigiría el conocimiento del estado ligado inicial (que podría aproximarse utilizando el método LCAO) y del estado final del continuo del electrón emitido (para lo cual debería resolverse la ecuación de Schrodinger). Debido a la complejidad del problema, se han realizado dos aproximaciones que permiten obtener las SEDD de ionización de moléculas a través de cálculos realizados para blancos atómicos. La más simple de ellas es la llamada regla de aditividad de Bragg. En este caso, la SEDD se calcula como la suma de las SEDD correspondientes a los átomos que constituyen la molécula, multiplicadas por el número de átomos que la componen. Por ejemplo, para la molécula de metano ( $CH_4$ ) se realiza el siguiente cálculo:

$$\sigma(CH_4) = \sigma(C) + 4\sigma(H) \quad (5)$$

donde los estados ligados iniciales son descriptos por funciones de RHF.

Tabla 1a. Nitrógeno (N<sub>2</sub>)

Orbital Molecular	Poblaciones	Energías de Enlace (eV)
N1s	4.00 N1s	-409.9
σ <sub>g</sub> 2s	2.00 N2s	-37.23
σ <sub>u</sub> 2s	2.00 N2s	-18.6
π <sub>u</sub> 2p	4.00 N2p	-16.8
σ <sub>g</sub> 2p	2.00 N2p	-15.5

Otro modo de calcular las SEDD y que tiene en cuenta el carácter molecular del blanco es el utilizado por Senger *et al* [6, 7]. En este caso la sección eficaz de ionización de cada orbital molecular se calcula haciendo una combinación lineal de secciones eficaces atómicas, cuyos coeficientes resultan de realizar un análisis de población, como se describe a continuación. Finalmente, estos cálculos parciales se suman teniendo en cuenta el número de ocupación de cada orbital molecular.

a) Nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>)

Se trata de una molécula homonuclear no polar diamagnética (puesto que todos sus electrones se encuentran apareados). La configuración del estado fundamental es: (1s)<sup>4</sup>(σ<sub>g</sub>2s)<sup>2</sup>(σ<sub>u</sub>2s)<sup>2</sup>(π<sub>u</sub>2p)<sup>4</sup>(σ<sub>g</sub>2p)<sup>2</sup>. En la tabla 1a se presentan las poblaciones y energías de enlace correspondientes a cada orbital molecular. Se obtuvieron estos valores a partir de un análisis de las intensidades de las líneas espectrales correspondientes a los diferentes orbitales [8]. Comparando el espectro de N<sub>2</sub> con el de Ne (en el cual se observa que la capa 2s da una línea 9 veces más intensa por electrón que la capa 2p), se deduce cualitativamente que el orbital σ<sub>u</sub>2s tendría un mayor carácter 2s que σ<sub>g</sub>2s, el cual a su vez presentaría un mayor carácter 2s que σ<sub>g</sub>2p. Por otro lado, por razones de simetría, el orbital π<sub>u</sub>2p no presenta carácter 2s. Teniendo en cuenta esto y respetando el número total de electrones 2s y 2p aportados por los 2 átomos de nitrógeno, se obtienen los valores mostrados en la tabla 1a.

Scherr [9] realizó otros cálculos de poblaciones aplicando el método LCAO MO SCF (de Campo Autoconsistente) y calculó los coeficientes de los orbitales atómicos normalizados en los orbitales moleculares y las correspondientes integrales de solapamiento. Teniendo en cuenta estos datos, se obtienen en forma aproximada las poblaciones mostradas en la tabla 1b. Los cálculos realizados con estos últimos valores (utilizando las energías dadas en la tabla 1a) muestran que las SEDD no varían de modo significativo respecto a las calculadas utilizando los valores dados en la tabla 1a, ya que las diferencias observadas son menores al 1%. De este modo, y por razones de simplicidad, en los cálculos siguientes se hace uso de la tabla 1a para aproximar las secciones eficaces según el método molecular.

Tabla 1b. Nitrógeno (N<sub>2</sub>)

Orbital Molecular	Poblaciones
N1s	4.00 N1s
σ <sub>g</sub> 2s	1.50 N2s 0.50 N2p
σ <sub>u</sub> 2s	1.47 N2s 0.53 N2p
π <sub>u</sub> 2p	4.00 N2p
σ <sub>g</sub> 2p	0.50 N2s 1.50 N2p

b) Metano (CH<sub>4</sub>)

La molécula de metano presenta, en su estado fundamental, la siguiente configuración electrónica: (C1s)<sup>2</sup>(2a<sub>1</sub>)<sup>2</sup>(1t<sub>2</sub>)<sup>6</sup>. En la tabla 2 se presentan las energías de enlace adoptadas para cada orbital molecular así como también las poblaciones atómicas que los constituyen, que fueron determinadas previamente por otros autores [7, 10].

Tabla 2. Metano (CH<sub>4</sub>)

Orbital Molecular	Poblaciones	Energías de Enlace (eV)
C1s	2.00 C1s	-290.7
2a <sub>1</sub>	1.133 C2s 0.867 H1s	-22.9
1t <sub>2</sub>	3.399 C2p 2.601 H1s	-12.6

Dados estos valores, la SEDD molecular se calcula del siguiente modo:

$$\sigma(C1s) = 2.00\sigma(C1s)$$

$$\sigma(2a_1) = 1.133\sigma(C2s) + 0.867\sigma(H1s) \quad (6)$$

$$\sigma(1t_2) = 3.399\sigma(C2p) + 2.601\sigma(H1s)$$

resultando:

$$\sigma(CH_4) = \sigma(C1s) + \sigma(2a_1) + \sigma(1t_2) \quad (7)$$

c) Monóxido de Carbono (CO)

En el estado fundamental los orbitales ocupados son: (O1s)<sup>2</sup>(C1s)<sup>2</sup>(1σ)<sup>2</sup>(2σ)<sup>2</sup>(1π)<sup>4</sup>(3σ)<sup>2</sup>. Mulliken [11] realizó un análisis detallado de esta molécula que observó que pese a que los orbitales moleculares se encuentran muy polarizados, la molécula en su totalidad no presenta prácticamente carácter polar (los cálculos de cargas netas sobre cada átomo dan valores muy pequeños). Otra característica notable es que la molécula de CO posee valores de fuerzas de enlace de los orbitales ligantes σ y π tan importantes como los de la molécula isoelectrónica de N<sub>2</sub>. Esto explicaría la similitud en las propiedades físicas de ambas moléculas.

Se calcularon las poblaciones utilizando el método LCAO MO SCF. En la tabla 3 se muestran dichos valores junto a las energías de enlace extraídas de espectros experimentales [8].

Tabla 3. Monóxido de Carbono (CO)

Orbital Molecular	Poblaciones	Energías de Enlace (eV)
O1s	2.00 O1s	-542.1
C1s	2.00 C1s	-295.9
1σ	1.207 O2s 0.178 O2p 0.333 C2s 0.282 C2p	-38.3
2σ	0.627 O2s 0.985 O2p 0.386 C2s 0.002 C2p	-20.1
1π	2.980 O2p 1.020 C2p	-17.2
3σ	0.026 O2s 0.085 O2p 0.776 C2s 1.113 C2p	-14.5

Tabla 4. Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)

Orbital Molecular	Poblaciones	Energías de Enlace (eV)
O1s	4.00 O1s	-540.8
C1s	2.00 C1s	-297.5
3σ <sub>g</sub>	1.278 O2s .164 O2p .558 C2s	-39.7
2σ <sub>u</sub>	1.306 O2s .130 O2p .564 C2s	-37.5
4σ <sub>g</sub>	.594 O2s 1.026 O2p .380 C2s	-19.4
3σ <sub>u</sub>	.544 O2s 1.120 O2p .336 C2p	-18.1
1π <sub>u</sub>	2.492 O2p 1.508 C2p	-17.6
1π <sub>g</sub>	4.00 O2p	-13.8

d) Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)

Los datos correspondientes a CO<sub>2</sub> determinados por Allan *et al* [12] se presentan en la tabla 4. Las energías de enlace que aquí se presentan corresponden a resultados de espectros experimentales mientras que el análisis poblacional lo realizaron los mismos autores aplicando el método CNDO (en el cual se desprecia el solapamiento de orbitales atómicos) [8].

se han adoptado valores experimentales de dichas energías en lugar de los calculados a través de los métodos LCAO MO SCF o CNDO, ya que permiten obtener mejores resultados.

En las figuras 2 y 3 se muestran SEDD de ionización de metano (CH<sub>4</sub>) por incidencia de protones de energías de 250 KeV y 2 MeV respectivamente.

III. ANÁLISIS DE RESULTADOS

§ Secciones eficaces doblemente diferenciales

En la figura 1 se muestran curvas de SEDD de ionización de CO<sub>2</sub> por impacto de protones de energía de incidencia igual a 300 KeV. Estas curvas se determinaron tanto teórica como experimentalmente. Las secciones eficaces atómicas usadas en la determinación de las SEDD moleculares se calcularon empleando funciones iniciales RHF y de Slater. Como puede observarse, una descripción molecular del blanco usando funciones de Slater mejora la concordancia entre los datos experimentales y los teóricos. Esto se debe a que el análisis poblacional se realizó utilizando funciones de este tipo (demostrándose de este modo la sensibilidad del cálculo a la elección de las funciones utilizadas para describir los estados atómicos ligados).

Los cálculos correspondientes a la regla de aditividad de Bragg se realizaron utilizando funciones de RHF puesto que dan una mejor descripción de los estados atómicos que las funciones de Slater. Como puede verse, dichos cálculos subestiman los valores experimentales a pequeños ángulos de emisión.

Otro hecho que debe tenerse en cuenta es que variaciones en las energías de ligadura moleculares pueden producir cambios en los espectros teóricos. En el presente trabajo

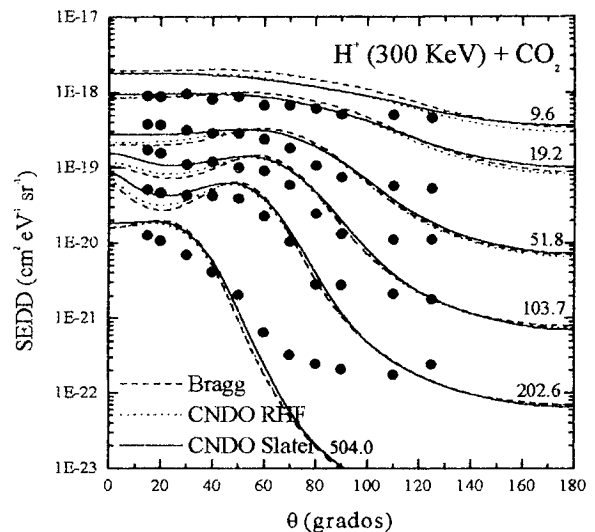


Figura 1. Secciones eficaces doblemente diferenciales de ionización de CO<sub>2</sub> por impacto de protones de 300 KeV

Como se observa en las tres figuras, los valores calculados están en buena concordancia con los valores experimentales, aunque subestiman las SEDD en la región de grandes ángulos de emisión electrónica. Esta discrepancia ha sido observada previamente en el caso de blancos atómicos. El origen de la misma está en la no-ortogonalidad del estado inicial ligado y el estado final

del continuo del blanco. En el caso atómico este problema se puede solucionar calculando numéricamente dichos estados resolviendo la ecuación de Schrödinger con un potencial modelo, lo cual asegura la ortogonalidad de los mismos [13]. En el caso molecular este problema es mucho más complejo y aún no ha sido resuelto.

cuenta el carácter molecular del blanco ajustan mejor los datos experimentales a energías intermedias, lo cual es previsible teniendo en cuenta el mejor acuerdo mostrado por las SEDD al aplicar dicha aproximación. Se observa además que las moléculas de CO y N<sub>2</sub> presentan valores muy similares de SET, lo que está de acuerdo con el análisis realizado en la sección precedente.

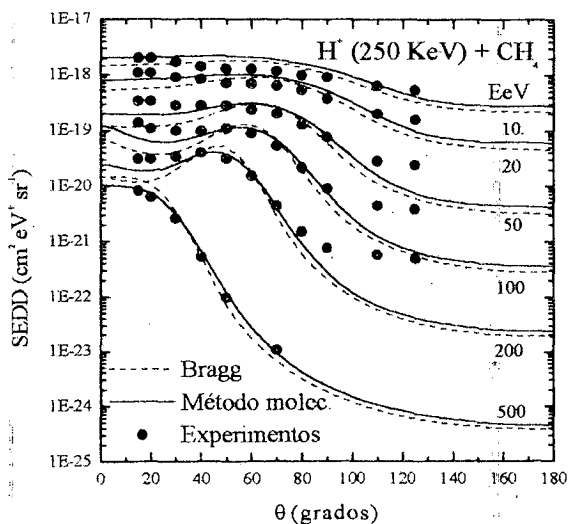


Figura 2. Secciones eficaces doblemente diferenciales de ionización de CH<sub>4</sub> por impacto de protones de 250 KeV.

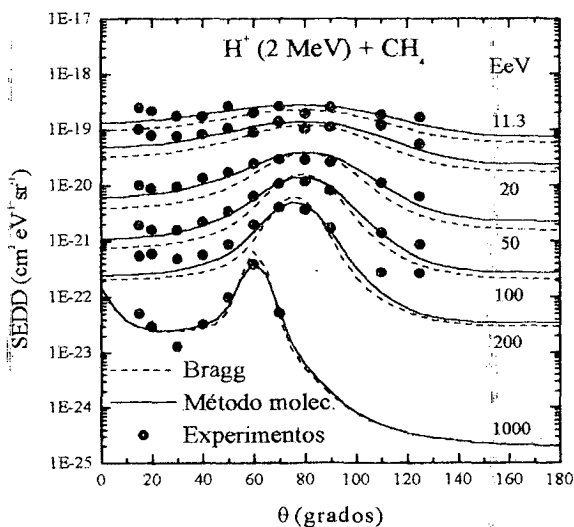


Figura 3. Secciones eficaces doblemente diferenciales de ionización de CH<sub>4</sub> por impacto de protones de 2 MeV.

### § Secciones eficaces totales

En las figuras 4, 5 y 6 se muestran curvas correspondientes a Secciones Eficaces Totales (SET) de ionización simple por impacto de protones sobre blancos de CO, N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> respectivamente. En estas figuras se presentan también resultados experimentales de SET de ionización por impacto de protones [14]. Se observa en estas gráficas que los cálculos realizados teniendo en

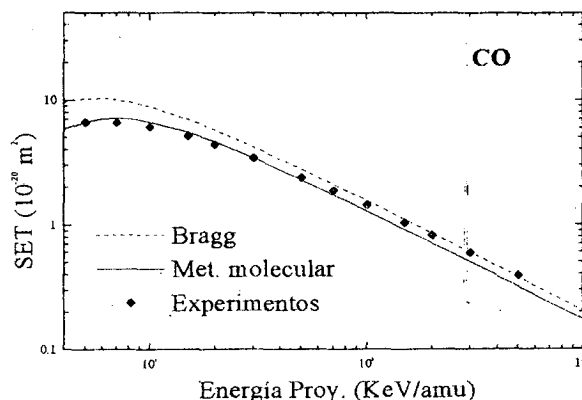


Figura 4. Secciones eficaces totales de ionización simple de CO por impacto de protones

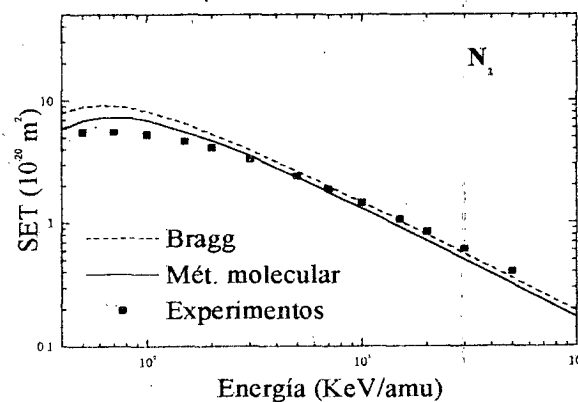


Figura 5. Secciones eficaces totales de ionización simple de N<sub>2</sub> por impacto de protones

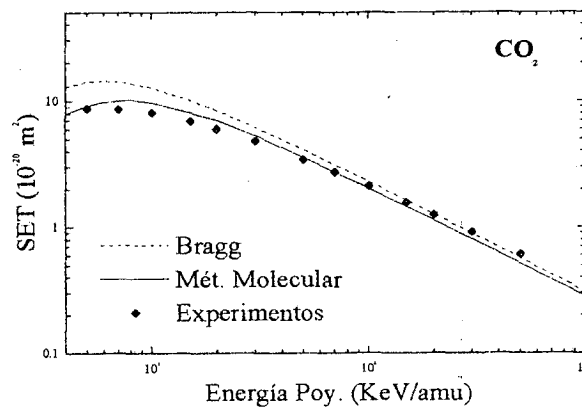


Figura 6. Secciones eficaces totales de ionización simple de CO<sub>2</sub> por impacto de protones

#### IV CONCLUSIONES

Se calcularon las secciones eficaces diferenciales y totales de ionización simple de blancos moleculares. Se utilizaron dos aproximaciones para realizar dichos cálculos: una que tiene en cuenta el carácter molecular del blanco y la otra, la regla de aditividad de Bragg. Se observó que aplicando el primer método se obtienen mejores resultados, limitándose la validez de la regla de aditividad de Bragg a la región de altas energías de impacto.

#### V. REFERENCIAS

- [1] G.H. Olivera. Tesis Doctoral presentada en la Universidad Nacional de Rosario (1995).
- G.H. Olivera, A.E. Martínez, R.D. Rivarola y P.D. Fainstein. NIM B 111 (1996) 7.
- [2] P.D. Fainstein, V.H. Ponce y R.D. Rivarola. J. Phys. B. 21 (1988) 287.
- [3] E. Clementi y C. Roetti, At. Data Nucl. Data tables 14 (1974) 177.
- [4] J.C. Slater. Phys. Rev. 36 (1930) 57
- [5] Dz. Belkic, R. Gayet y A. Salin. Phys. Rep. 56 (1979) 279.
- [6] B. Senger y R.V. Rechenmann. NIM B 2 (1984) 204-207.
- [7] B. Senger, Z. Phys. D - Atoms, Molec. and Clusters 2 (1988) 79-89.
- [8] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, H. Hedman, P.F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne y Y. Baer. ESCA applied to free molecules. Amsterdam: North Holland 1969.
- [9] C.W. Scherr, J. Chem. Phys. 23 (1955) 569
- [10] R. Hoffmann. J. Chem. Phys. 39 (1963) 1397.
- [11] R.S. Mulliken. J. Chem. Phys. 23 (1955) 1833.
- [12] C.J. Allan, U. Gelius, D.A. Allison, G. Johansson, H. Siegbahn y K. Siegbahn. J. Electron Spectrosc. 1 (1972/73) 131.
- [13] L. Gulyás, P.D. Fainstein y A. Salin. J. Phys. B. 28 (1995) 245.
- [14] M.E. Rudd, Y.-K. Kim, D.H. Madison y J.W. Gallagher. Rev. Mod. Phys. 57 (1985) 965.