



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

**ESTUDIO DE LA SECCIÓN EFICAZ DE PODER DE FRENAMIENTO
ELECTRÓNICO EN MOLÉCULAS SIMPLES Y
COMPUESTOS ORGÁNICOS**

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICAS)

PRESENTA:
LUISA NATALIA TRUJILLO LÓPEZ

TUTOR
DR. REMIGIO CABRERA TRUJILLO
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

MÉXICO, D. F. MAYO DE 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS DEFENDIDA POR

Luisa Natalia Trujillo López

Y APROBADA POR EL JURADO:

Dr. Remigio Cabrera Trujillo

Dr. Salvador A. Cruz Jiménez

Dr. José I. Jiménez Mier y Terán

Dr. Guillermo Hinojosa Aguirre

Dr. Alejandro Crespo Sosa

Agradecimientos

- A mi director de tesis, profesor y amigo, el Dr. Remigio Cabrera Trujillo, por aceptarme para realizar esta tesis bajo su dirección. Su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas han sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación como futura investigadora. Gracias por sus consejos, académicos y personales. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para finalizar éste trabajo. Muchas gracias profe.
- A mis sinodales: Dr. Salvador Cruz Jiménez, Dr. José Ignacio Mier y Terán, Dr. Guillermo Hinojosa Aguirre y Dr. Alejandro Crespo, por sus valiosas sugerencias y animadas pláticas. Gracias por todo su tiempo invertido en la revisión de esta tesis.
- A mis profesores durante la maestría: Dr. Alejandro Amaya, Dr. Guillermo Hinojosa Dr. Christof Jung, Dr. Francois Leyvraz, Dr. Luis Mochán, Dr. José Recarmier y Dr. Humberto Saint-Martin, Son parte esencial de este logro, el cual les comparto, ya que ustedes también lo trabajaron y espero que su esfuerzo y empeño se vea reflejado en este trabajo. Gracias Profesores.
- A mis amigos de Cuernavaca, por hacer de mi estancia en la Maestría toda una experiencia. En especial para Adri, Carlos, Ricardo, César, Luisi, Yami, Cris, Denhi, Jazael, Edgar, Lorenzo. También a mis amigos de Tabasco y los desperdigados por el país, por perdonarme todas esas veces en que salía con la excusa de la tesis. Y a mis intimpales, por olvidarme de sus cumpleaños. Aquí está el regalo prometido.

- A CONACYT, PAPIIT 101611 y PAEP, por la beca y apoyos otorgados respectivamente, los cuales me permitieron realizar viajes a congresos y compartir mi trabajo.
- Y finalmente, a mi familia. No sólo a mis padres y hermanos, quienes desde luego han hecho sacrificios para permitirme llegar a este punto, sino también a mis tías, tíos, primos y abuela. Porque todos ustedes influyeron de una manera u otra para que este día llegase. No tengo palabras para expresar (o quizás demasiadas para una tesis) lo agradecida que me encuentro por contar con TODOS ustedes y llamarlos familia. Gracias de todo corazón.

*Dedicado a mis padres,
por su apoyo y sabias palabras.
Pero sobre todo, por ser una fuente inagotable
de amor y ejemplos de superación.*

*A mi abuela, que siempre
ha sabido que las matemáticas
son muy importantes en la vida.
Una verdadera mujer del Edén.
Gracias por hacerme los tamales más
ricos del mundo para la cena de Navidad.*

Índice general

Agradecimientos	5
1. Introducción	15
1.1. Propósito del trabajo	17
2. Conceptos fundamentales	19
2.1. Concepto de sección eficaz	20
2.2. Sección eficaz de poder de frenamiento: nuclear y electrónico.	24
2.3. Conclusiones	26
3. Modelos teóricos tradicionales para el estudio de poder de frenamiento electrónico a altas energías	29
3.1. Modelo de Bohr	31
3.2. Modelo de Bethe	37
3.3. Conclusiones	50
4. Poder de frenamiento electrónico en la teoría de Bethe: Inclusión de los modelos de electrón independiente y oscilador armónico	51
4.1. Poder de frenamiento	52
4.1.1. Modelo del electrón independiente	53
4.1.2. Aproximación de Bethe	54
4.1.3. Modelo del oscilador armónico (OA)	55
4.1.4. Límite de altas velocidades	57
4.2. Escalamiento universal de la sección eficaz dentro del modelo OA	60
4.3. Conclusiones	61

5. Modelo de Orbitales Esféricos Gaussianos Flotantes	63
5.1. Descripción del método de Frost para FSGO	63
5.2. Modelo OA-FSGO	67
5.3. Conclusiones	69
6. Resultados	71
6.1. Energía media de excitación	71
6.2. Sección eficaz	78
6.2.1. Contribución de los enlaces moleculares	78
6.2.2. Moléculas pequeñas e hidrocarburos	80
6.2.3. Biomoléculas	83
6.2.4. Sección eficaz molecular universal	87
7. Conclusiones generales	89
A. Artículo	91
Bibliografía	103

Índice de figuras

2.1. Proceso de dispersión de un haz incidente sobre un blanco fijo.	20
2.2. Proceso de dispersión sobre un blanco con grosor.	22
3.1. Clasificación cualitativa de las diferentes regiones en la curva de poder de frenamiento	30
3.2. Carga ligada armónicamente en presencia de un proyectil.	32
3.3. Interacción entre el proyectil y blanco.	38
4.1. Ley de escalamiento universal	61
5.1. Representación esquemática de los orbitales gaussianos esféricos flo- tantes (FSGO) para las moléculas de agua, nitrógeno y metano.	65
5.2. Representación gráfica de los orbitales FSGO para la nucleobase ade- nina ($C_5H_5N_5$).	68
6.1. Sección eficaz electrónica de protones colisionando con el orbital de enlace C-H para diferentes hidrocarburos.	75
6.2. Sección eficaz electrónica de protones colisionando con CO_2	76
6.3. Sección eficaz electrónica de protones colisionando con diferentes or- bitales de enlace de carbono.	79
6.4. Sección eficaz electrónica de protones colisionando con agua, nitrógeno y oxígeno molecular.	81
6.5. Sección eficaz electrónica para protones colisionando con algunos hi- drocarburos.	82
6.6. Sección eficaz electrónica para protones colisionando con las nucleobases.	85

6.7. Sección eficaz electrónica de protones colisionando con (a) ADN y (b) tejido equivalente en base de propano.	86
6.8. Sección eficaz universal	88

Indice de Tablas

6.1. Valores de las energías medias de excitación I_{0i} calculados en este trabajo dentro del enfoque de OA-FSGO para diferentes orbitales carozo, enlace y par solitario de varias moléculas.	72
6.2. Valores promedio sugeridos para los radios de orbitales y las energías medias de excitación.	77
6.3. Energía media de excitación total I_0	78
6.4. Número de orbitales utilizados en la construcción de las bases nitrogenadas y compuestos orgánicos	83

Capítulo 1

Introducción

La interacción de partículas cargadas con la materia es un tema ampliamente estudiado en los últimos cien años [1] y cuyas aplicaciones se extienden a muchos campos, siendo uno de ellos el área de la salud tales como dosimetría [2], radioterapia [3] y nanodosimetría por mencionar algunos. Esto conlleva naturalmente a estudiar con gran precisión los mecanismos mediante los cuales los iones pierden energía cuando penetran la materia, en especial un material biológico.

En 1913, Niels Bohr [1, 4], mediante ideas clásicas propuso el primer modelo para analizar la pérdida de energía para un proyectil que penetra un blanco. Bohr trató al sistema de colisiones como excitaciones de osciladores armónicos cargados debido al campo eléctrico del proyectil.

Después, en 1930, Hans Bethe [5] propuso el primer tratamiento mecánico cuántico del problema utilizando teoría de perturbaciones para la interacción proyectil-blanco y la primera aproximación de Born, válida para altas energías. La idea fundamental detrás del tratamiento de Bethe es el uso de la transferencia de momento del proyectil hacia los electrones en el blanco como el factor dinámico en el proceso de pérdida de energía. La teoría de Bethe queda determinada por un importante factor que es la energía media de excitación, I_0 , la cual está definida en términos de las tensiones de oscilador dipolar (DOS). No obstante, obtener I_0 resulta una tarea difícil por lo que usualmente es necesario recurrir a métodos aproximados o ajustes de datos experimentales. Para blancos moleculares, la situación es aún más complicada debido al problema de N -cuerpos.

La importancia del cálculo de la energía media de excitación así como la curva de poder de frenamiento en materiales biológicos radica en que una buena caracterización de I_0 permite que la deposición de energía en volúmenes nanométricos sea precisa. Debido a esto, en los últimos años se ha incrementado el número de estudios para diferentes compuestos orgánicos con diversos tipos de proyectiles (electrones, iones pesados, partículas alfa, etc) y para diferentes regiones de energía. [2, 6–9]

El tratamiento teórico de la energía media de excitación para diferentes biomoléculas ha sido el foco de estudio de muchos grupos de investigación: Oddershede y Sabin (OS) de Dinamarca [10, 11]; Tan y Xia de China [12]; Abril y García [13] de España por mencionar algunos.

Experimentalmente, existe una fuerte evidencia que apoya el uso de fragmentos moleculares en el análisis de la sección eficaz [14–16]. Recientemente, la regla de Bragg [17] ha sido estudiada bajo escrutinio, donde se concluyó que falla en la región de bajas energías debido a que los enlaces moleculares comienzan a ser importantes [18, 19]. Los datos sugieren que la sección eficaz molecular puede ser expresada como la suma de contribuciones de grupos moleculares característicos. Así, OS ha implementado una descripción de enlaces y carozos de los blancos moleculares los cuales han permitido el tratamiento de fragmentos en la molécula. El uso de esta idea ya ha sido implementado por Cabrera-Trujillo *et al.* [20] dentro del enfoque de orbitales gaussianos esféricos flotantes [21] (FSGO por sus siglas en inglés), la aproximación local de plasma (LPA, por sus siglas en inglés) [22], y la teoría cinética (KT, por sus siglas en inglés) [23], para describir la sección eficaz molecular, confirmando la teoría de OS.

Los tratamientos previos se basaron principalmente en reportar la energía media de excitación dentro de la aproximación de Bethe. Sin embargo, la evaluación analítica completa de la sección eficaz dentro de la primera aproximación de Born, para obtener una fórmula analítica fuera de la aproximación de Bethe, es necesaria. Tal fórmula, deberá tomar en cuenta, de una forma simple y sencilla, el espectro completo de excitación del blanco, así como las contribuciones de enlace para corregir la regla de Bragg [17] la cual establece que "la sección eficaz total es la suma pesada de las secciones eficaces atómicas $S_{e,i}$, donde los factores de peso son los números de átomos de tipo i ".

1.1. Propósito del trabajo

Es imperativo conocer con profundidad los mecanismos de pérdida de energía cuando un ion penetra algún material biológico para poder contar con capacidad predictiva sobre el daño y modificación que estos sufren al verse afectados por haces de proyectiles.

Muchas expresiones analíticas de la sección eficaz, basadas en ajustes analíticos o curvas universales, han sido reportados en la literatura [24]. En este contexto, existe una expresión analítica para la sección eficaz basada en el modelo del oscilador armónico (OA). La justificación para el uso del modelo OA es que a primer orden cualquier potencial puede ser descrito por un potencial del tipo armónico. Además, la solución exacta para el estado base del modelo OA es una función gaussiana la cual se conecta de manera natural con las funciones de onda utilizadas en los modelos de Química Cuántica, e.g., el modelo de FSGO [21].

Es en este contexto que se presenta esta tesis en la que se propone el estudio de la sección eficaz de pequeñas moléculas y compuestos orgánicos conociendo solamente la estructura electrónica del estado base de cada molécula, i.e., se implementó una descripción analítica del modelo OA para S_e de manera autoconsistente, ofreciendo un procedimiento simple, aplicable para cualquier tipo de molécula. Como consecuencia del modelo OA, se obtuvo una curva universal de escalamiento para la sección eficaz electrónica.

Este trabajo se encuentra ordenado bajo la siguiente estructura. La teoría básica y conceptos generales se introducen en el Capítulo 2. En el Capítulo 3 se presenta un resumen acerca de las teorías de poder de frenamiento en la región de altas energías. En el Capítulo 4 se introduce el estudio del poder de frenamiento dentro del modelo de partícula independiente bajo el enfoque del modelo del oscilador armónico, clave de este trabajo de tesis. Seguidamente, en el Capítulo 5 se presenta el modelo FSGO desarrollado por Frost, así como la relación entre los modelos OA y FSGO. Después, los resultados obtenidos en este trabajo así como una propia discusión se presenta en el Capítulo 6. En el Capítulo 7 se presentan las conclusiones y perspectivas del trabajo a futuro. Finalmente, en el Apéndice A se presenta la publicación, resultado de éste trabajo, en la revista *Nuc. Intr. Meth. Phys. B.* Vol. 313, p. 5-13.

Capítulo 2

Conceptos fundamentales

Para analizar el problema de la penetración de iones en la materia, suponga que un haz de iones monoenergético se dirige hacia un determinado material (ver Fig. 2.1). En una primera aproximación, se puede considerar las colisiones entre partículas incidentes y átomos del blanco como una secuencia de encuentros binarios. Una vez que el proyectil (o proyectiles) penetra el material, pierde energía debido a dichas colisiones hasta detenerse. Dependiendo de la energía con la que el haz incide en el blanco y las características de éste, se producirán diferentes procesos como ionización, excitación, promoción electrónica, captura de carga, etc. [25] En las colisiones binarias se estudia la relación entre los parámetros antes y después de la colisión [28]. Dichos parámetros son usualmente la conservación de momento lineal y la energía cinética. Dependiendo de la cantidad de energía cinética que se pierda, puede hacerse una clasificación de las colisiones:

- *Colisión elástica*: Colisión entre dos o más cuerpos donde la energía interna no cambia durante el impacto. Se conservan el momento lineal y la energía cinética. No hay intercambio de masas.
- *Colisión Inelástica*: La energía cinética no se conserva.

A continuación sólo se discutirán los conceptos necesarios para el seguimiento de esta Tesis. Para un estudio más detallado se recomienda revisar el Capítulo 7 de *Modern quantum mechanics* [26] y *Lecture Notes: Penetration of Charged Particles through matter* de Ejvind Bonderup [27].

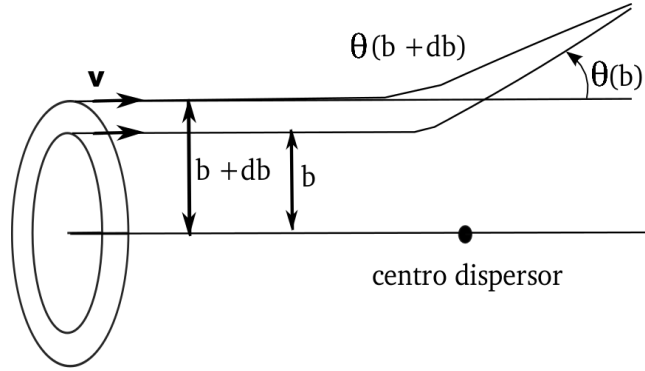


Figura 2.1: Proceso de dispersión para un haz incidente de partículas sobre un blanco fijo (sistema relativo). b es el parámetro de impacto y θ es el ángulo de dispersión en el sistema del Laboratorio.

2.1. Concepto de sección eficaz

Considere un haz monoenergético (proyectiles) los cuales inciden sobre un centro dispersor (blanco) en reposo, tal y como se muestra en la Fig. 2.1.

El proyectil incide con una velocidad \mathbf{v} paralela al eje x y un parámetro de impacto b , donde b es la distancia entre la línea inicial de movimiento del proyectil y la línea paralela a esta, pero que pasa por el dispersor (blanco). Debido a la interacción con el blanco, el proyectil se dispersará un ángulo θ en el sistema del Laboratorio.

La sección eficaz se define como:

$$\text{Sección eficaz} = \frac{\left(\begin{array}{l} \text{No. de eventos que ocurren por unidad de} \\ \text{tiempo y de dispersor en un ángulo } d\Omega \end{array} \right)}{\text{Flujo total de partículas incidentes por ángulo } d\Omega} \quad (2.1)$$

Es evidente que este concepto para sección eficaz es equivalente al de probabilidad a priori. Así, se puede interpretar a la sección eficaz como una medida de la probabilidad de un cierto tipo de evento.

Para un flujo de partículas incidentes Φ el número de proyectiles por segundo que atraviesan un área que está entre los parámetros de impacto b y $b + db$ es $\Phi(2\pi b db)$. Este número de partículas por segundo, reaparecen después de la colisión (ley de conservación de las partículas) dentro de un ángulo sólido $d\Omega$ subtendido por $\theta(b)$ y

$$\theta(b + db) = \theta(b) + d\theta$$

$$\Phi 2\pi b |db| = \Phi \sigma(\theta) |d\Omega|$$

donde $\sigma(\theta)d\Omega$ es la probabilidad de que las partículas sean dispersadas dentro de un ángulo sólido $d\Omega$ por segundo y por flujo incidente. Así:

$$\sigma(\theta) = \frac{b}{\sin \theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right| \quad (2.2)$$

donde se ha usado que $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$.

Se puede interpretar a $\sigma(\theta)$ como la medida de la densidad de probabilidad de la dispersión en la dirección de θ . Como se ve, $\sigma(\theta)$ tiene unidades de área por ángulo sólido, y es llamado *sección eficaz de la dispersión en un ángulo θ* o comunmente *sección eficaz diferencial*. Generalmente la sección eficaz se escribe como:

$$\sigma(\theta) = \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

De la definición también se ve que $\sigma(\theta)$ contiene información acerca del evento de dispersión. No se debe confundir a la sección eficaz diferencial con la sección total. Si no depende del ángulo, es una sección total (no diferencial).

Por otro lado, cuando se tiene un haz y muchos centros dispersores es necesario utilizar otra definición de la sección eficaz que además tiene una interpretación probabilística. Sea ϕ_p el flujo de proyectiles incidentes por unidad de tiempo que penetran una superficie S (ver Fig. 2.2). Si N_p es el número total de iones, el flujo es:

$$\phi_p = \frac{N_p}{S} \quad (2.3)$$

Sea ρ_b en número de dispersores en el blanco por unidad de volumen: el número total de dispersores en el volumen $S\Delta z$ que interactuará con el haz es:

$$n_b = \rho_b S \Delta z \quad (2.4)$$

donde Δz es el grosor del blanco.

Así, si el evento es el número de partículas dispersadas por unidad de tiempo y centro dispersor, N_{sc}/n_b , donde N_{sc} son las partículas dispersadas y de la Ec. (2.2),

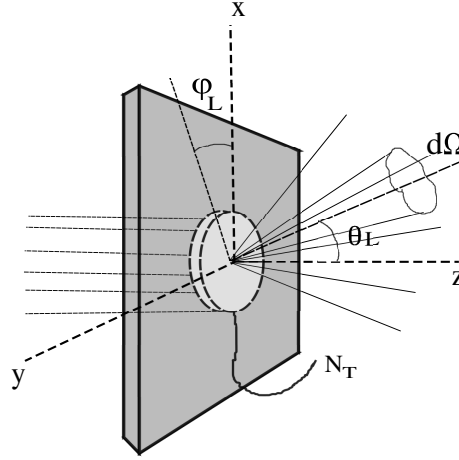


Figura 2.2: Proceso de dispersión para un haz incidente de partículas sobre un blanco de grosor Δz . Parte de las partículas incidentes son dispersadas dentro de un ángulo sólido $d\Omega$.

se encuentra que la sección eficaz es:

$$\sigma(\theta) = \frac{N_{sc}/n_b}{\phi_p}$$

ó

$$N_{sc}(\theta) = \sigma(\theta)\phi_p n_b, \quad (2.5)$$

i.e., el número de partículas dispersadas es proporcional al flujo incidente y al número de dispersores. La constante de proporcionalidad $\sigma(\theta)$ es la *sección eficaz diferencial*.

Consideremos que los eventos son estadísticamente independientes, la probabilidad de dispersión (o de colisión) es por definición de probabilidad a priori:

$$p = N_{sc}/n_b$$

de donde, con ayuda de la Ecs. (2.4) y (2.5) se obtiene:

$$p = \frac{\sigma(\theta)\phi_p n_b}{\phi_p S} = \sigma(\theta)\rho_b \Delta z \quad (2.6)$$

Aún cuando la derivación anterior ha sido heurística el resultado es completa-

mente general.

En el argumento anterior se habló de la dispersión total de las partículas. Consideremos ahora una fracción dN_p de partículas incidentes por unidad de tiempo que son dispersadas en un ángulo sólido $d\Omega_L$ en el sistema de referencia del laboratorio (sistema L). De la Ec. (2.5) se encuentra que la relación entre el ángulo de dispersión y el número de partículas dispersadas es:

$$dN_{sc} = \phi_p n_b \sigma(\theta_L, \varphi_L) d\Omega_L$$

donde (θ_L, φ_L) son las coordenadas angulares alrededor de la cual la dispersión de las dN_{sc} partículas se efectúa. El número de partículas dispersadas dentro del ángulo sólido $d\Omega_L$ por centro dispersor es:

$$\frac{dN_{sc}}{n_b} = \phi_p \sigma(\theta_L, \varphi_L) d\Omega_L .$$

Como el flujo de partículas es el mismo en ambos sistemas, centro de masa (CM) y laboratorio (L), entonces:

$$\frac{d\sigma_{cm}}{d\Omega_{cm}} d\Omega_{cm} = \frac{d\sigma_L}{d\Omega_L} d\Omega_L$$

lo cual nos permite hacer uso del tratamiento analítico más simple en el sistema del centro de masa.

Calculemos ahora la transferencia de energía del proyectil al blanco. Si suponemos que el tipo de interacción es coulombiana, es decir, tiene la forma:

$$V(r) = \frac{Z_p Z_b e^2}{r}, \quad (2.7)$$

existe una relación entre el ángulo de dispersión y el parámetro de impacto [27, 28] dado por:

$$\text{sen} \left(\frac{\theta_{cm}}{2} \right) = \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2 + 4b^2}}. \quad (2.8)$$

La cantidad γ es el llamado diámetro de colisión y está dado por:

$$\gamma = \frac{Z_p Z_b e^2}{\frac{1}{2} \mu v_0^2} \quad (2.9)$$

donde μ es la masa reducida del sistema binario, Z_p y Z_b son las carga del proyectil y blanco respectivamente y v_0 la velocidad. Físicamente, el diámetro de colisión es la distancia para la cual la energía cinética del proyectil relativa al blanco es igual a la energía potencial y corresponde a la mínima distancia a la cual se puede acercar el proyectil al blanco en una colisión frontal ($b = 0$).

Luego, al realizar las derivadas apropiadas a la Ec. (2.8), se llega a:

$$\left| \frac{db}{d\theta} \right| = \frac{\gamma^2}{8b} \frac{\cos(\theta/2)}{\sin^3(\theta/2)}, \quad (2.10)$$

y al insertar éste resultado en la Ec. (2.2), y utilizando la relación trigonométrica $\sin(\theta) = 2\sin(\theta/2)\cos(\theta/2)$, se obtiene:

$$\sigma(\theta_{cm}) = \left(\frac{\gamma}{4} \right)^2 \csc^4 \left(\frac{\theta_{cm}}{2} \right) \quad (2.11)$$

que es la *sección eficaz de Rutherford para un potencial tipo Coulomb* y vale tanto para un potencial atractivo como uno repulsivo puesto que no depende del signo de las cargas. Esta ecuación diverge para ángulos pequeños (transferencia de energía pequeña) la cual es una característica de los potenciales $1/r$, válido aún en el tratamiento cuántico. Para r grande el potencial tiene que ser modificado (por el apantallamiento de las cargas electrónicas) para obtener la contribución finita a ángulos pequeños de dispersión observada experimentalmente.

2.2. Sección eficaz de poder de frenamiento: nuclear y electrónico.

De lo expuesto anteriormente se puede apreciar que el conocimiento de la sección eficaz diferencial permite calcular la probabilidad de que una fracción de partículas incidentes sean dispersadas en un ángulo θ y $\theta + d\theta$ en el sistema del centro de masa. Durante la colisión el proyectil perderá energía cinética de acuerdo con la ecuación [27]:

$$T = \frac{2Z_p^2 Z_b^2 e^4}{M_b v_0^2} \frac{1}{b^2 + \left(\frac{\gamma}{2} \right)^2} \quad (2.12)$$

De lo visto anteriormente y del concepto de sección eficaz se puede ver que existe una relación entre el ángulo de dispersión y la energía transferida lo cual nos permite escribir la sección eficaz diferencial de pérdida de energía como:

$$d\sigma(E, T) = \frac{d\sigma}{dT}dT = \frac{d\sigma}{d\Omega}d\Omega \quad (2.13)$$

donde E es la energía inicial del proyectil y T es la energía transferida en la colisión.

Considere ahora nuevamente la Fig. 2.1. Conforme el proyectil penetra, sufrirá una serie de colisiones con sus correspondientes transferencias de energía $T_1, T_2 \dots T_n$. Sea p_j la probabilidad de que ocurra una de estas colisiones. Así, la pérdida de energía promedio es [Ec. (2.6)],

$$-\langle \Delta E \rangle = \sum_j p_j T_j = \rho_b \Delta x \sum_j \sigma_j T_j$$

donde Δx es el grosor del blanco y que para un número grande de colisiones, de la Ec. (2.13), se puede reescribir como:

$$S = -\frac{1}{\rho_b} \langle \frac{\Delta E}{\Delta x} \rangle = \int T d\sigma = \int T \frac{d\sigma}{dT} dT = \int T \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (2.14)$$

Esta ecuación se define como la *sección de poder de frenamiento*, S , y nos indica la cantidad de energía perdida por el proyectil por unidad de longitud y por centro dispersor. A la cantidad de energía depositada por una partícula cargada en un medio material por unidad de longitud se le conoce como poder de frenamiento o poder de frenado y está dado por

$$\epsilon = \rho_b S(E) = -\frac{dE}{dx} . \quad (2.15)$$

Otra manera útil de escribir la sección de frenamiento es en función del parámetro de impacto, que con ayuda de la Ec. (2.2) se obtiene:

$$S = 2\pi \int T b db. \quad (2.16)$$

Hasta ahora el tratamiento que se realizó ha sido para una colisión elástica; en este caso, la energía perdida por el proyectil será utilizada para cambiar el estado de movimiento tanto del proyectil como del blanco. En este caso se habla de sección

eficaz de frenamiento nuclear S_n . Por el contrario para colisiones donde la estructura electrónica juega un papel importante, la pérdida de energía sera inelástica, entonces se habla de sección de poder de frenamiento electrónico S_e .

La diferencia cualitativa que se puede hacer sobre las dos secciones de poder de frenamiento yacen en la masa del blanco. En el caso de S_n , el blanco es el núcleo con masa Am_p donde A es el número atómico de masa del núcleo dado por $Z_n + N_n$ siendo Z_n y N_n el número de protones y neutrones en el núcleo respectivamente, y m_p la masa del protón; por otro lado, para S_e , el blanco tiene Z_b electrones cuya masa total es $Z_b m_e$. Luego, para una misma velocidad del proyectil se llega a que:

$$\frac{S_n}{S_e} = \frac{Z_b m_e}{Am_p} \approx \frac{m_e}{m_p} \ll 1 \quad (2.17)$$

Por lo tanto, la sección eficaz nuclear es mucho menor que la sección eficaz electrónica (alrededor de 2000 veces). Este es el caso en muchas de las situaciones donde el proyectil tiene suficiente energía para excitar a los electrones del blanco. Sin embargo, para bajas velocidades, el proyectil captura electrones y tiende a neutralizarse, lo que genera que la contribución a la sección de frenamiento nuclear pueda llegar a ser dominante.

Finalmente, las unidades de la sección de poder de frenamiento están dadas por

$$[\text{Energía}][\text{Longitud}]^2/\text{dispersos.}$$

En este trabajo se utilizará eV y cm como unidades de energía electrónica y longitud respectivamente. Por lo tanto

$$[S_e] = \text{eV cm}^2/\text{dispersos}$$

2.3. Conclusiones

En este Capítulo se presentaron los conceptos fundamentales acerca de la teoría de colisiones. Además, se introdujeron dos conceptos muy importantes que serán la base de este trabajo: sección eficaz y poder de frenamiento. Un análisis más detallado acerca de la teoría de colisiones puede ser consultado en el Goldstein [28] o el Sakurai

[26].

Como se habrá notado, la sección eficaz de frenamiento depende de la pérdida de energía, y por lo tanto, de la velocidad del proyectil. Conforme ésta velocidad aumente o disminuya con respecto a la velocidad orbital de los electrones del blanco, la sección eficaz de poder de frenamiento puede ser estudiada bajo diferentes modelos. Así, en el capítulo siguiente, presentaremos una introducción a las teorías de poder de frenamiento electrónico, con enfoque en la región de altas energías.

Capítulo 3

Modelos teóricos tradicionales para el estudio de poder de frenamiento electrónico a altas energías

Experimentalmente se observa un comportamiento característico de la pérdida de energía, como se muestra de la Fig. 3.1, donde se aprecia claramente la distinción de tres regiones. Dado el carácter de muchos cuerpos del problema (interacción núcleo-núcleo, electrón-electrón, núcleo-electrón entre el proyectil y el blanco) existe una gran cantidad de procesos dinámicos durante la colisión como son captura y pérdida de carga, excitación, ionización, etc., con un grado de participación dependiente de la velocidad del proyectil, por lo que es sumamente complejo generar un modelo que considere todo los procesos. Debido a esto se han generado modelos complementarios que incorporen los procesos dominantes en cada región, los cuales se discutirán a continuación.

- *Región de bajas energías*

Cuando la velocidad del proyectil es menor que la velocidad orbital de los electrones del blanco, la energía de interacción induce básicamente promoción electrónica no radiativa y el reajuste de las nubes electrónicas, traducándose la pérdida de energía en un proceso de transferencia de momento, haciendo

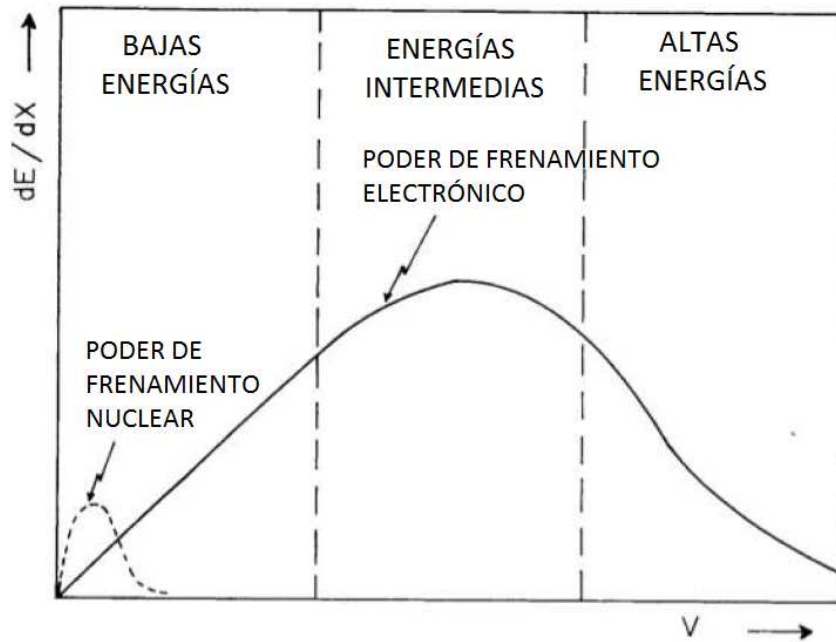


Figura 3.1: Clasificación cualitativa de las diferentes regiones en la curva de poder de frenamiento (Figura tomada de la referencia [25]).

que la pérdida de energía del proyectil sea lineal con la velocidad. Este proceso de 'fricción' se puede considerar como una fuerza de arrastre entre el proyectil y blanco debido al intercambio de momento. Algunos de los modelos más utilizados en el estudio de pérdida de energía, en ésta región, son la teoría de Fermi-Teller [29], la teoría dieléctrica de Lindhard [30, 31] o el modelo de Firsov [32].

- *Región de energía intermedia*

Sin embargo, cuando la velocidad del proyectil es del orden de la velocidad orbital de los electrones del blanco, ésta es suficiente para excitar a los electrones, permitiendo así, emisión de radiación por promoción electrónica e intercambio de carga entre proyectil y blanco. Con lo cual, el tratamiento del problema se torna difícil de modelar teóricamente, puesto que aún no se conoce muy bien el mecanismo de intercambio de carga (transferencia de carga).

- *Región de altas energías*

En ésta región, la velocidad del proyectil es mucho mayor que la velocidad orbital de los electrones del blanco. El proyectil puede perder un buen número de electrones e inclusive quedar como una carga desnuda, produciendo esto fundamentalmente procesos de excitación e ionización en las capas electrónicas del blanco, producción de rayos X, entre otros. Esta región fue la primera en tratarse teóricamente, primero por N. Bohr desde un enfoque clásico [1] y después por H. Bethe, cuánticamente [5].

La región de estudio que se tratará en este trabajo es la de altas energías no relativista. A continuación se presenta una visión general de los modelos teóricos que rigen esta zona de interés.

3.1. Modelo de Bohr

Niels Bohr, en 1913 fue el primero en realizar un tratamiento de la pérdida de energía, tomando en cuenta a los electrones ligados al átomo donde el factor de peso en el tratamiento es el parámetro de impacto, b , i.e. un tratamiento clásico.¹

De acuerdo con Bohr, la pérdida de energía del proyectil se puede considerar como la transferencia de energía a electrones libres si el tiempo de interacción es mucho más pequeño que el periodo orbital, lo cual se cumple para parámetros de impacto pequeños. Considere una partícula de carga $Z_p e$ y velocidad v que pasa frente a una carga ligada armónicamente al núcleo, tal y como se muestra en la Fig. 3.2.

Tomando en cuenta el campo eléctrico que produce el proyectil sobre el electrón como la fuerza perturbadora de su movimiento orbital, se encuentra que la ecuación de movimiento para el electrón es:

$$\frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + \Gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} + \omega_0^2 \mathbf{x} = \frac{e}{m} \mathbf{E}(t) \quad (3.1)$$

donde el campo eléctrico, \mathbf{E} , es el producido en el origen puesto que las variaciones sobre la posición de la partícula ligada pueden ser despreciadas, \mathbf{x} es el vector de

¹Para ahondar en los detalles matemáticos, se recomienda revisar el trabajo original de N. Bohr [1], así como el Capítulo 13 de *Classical Electrodynamics*. [33]

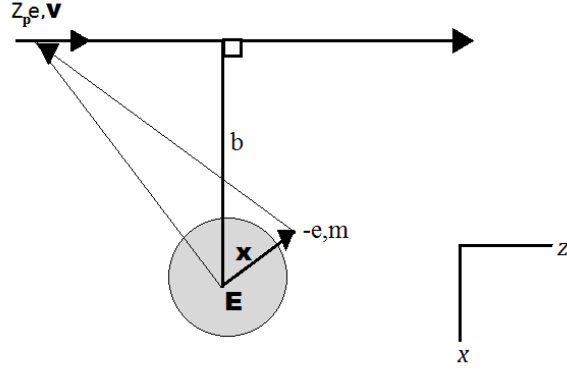


Figura 3.2: Carga $-e$ ligada armónicamente en presencia de un proyectil que incide con velocidad \mathbf{v} y un parámetro de impacto b . La región sombreada representa la vecindad de la carga $-e$ en la que el campo eléctrico \mathbf{E} producido por el proyectil con carga $Z_p e$ se puede considerar uniforme

posición del electrón respecto al núcleo del blanco, ω_0 es la frecuencia característica del electrón y Γ es una pequeña constante de amortiguamiento, la cual es necesaria para eliminar divergencias en el cálculo matemático.

Para resolver la Ec. (3.1) utilizaremos el método de Fourier. Así, las transformadas de la posición y el campo eléctrico están dados por:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}(t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{x}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \\ \mathbf{E}(t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \end{aligned} \quad (3.2)$$

Sustituyendo en la Ec. (3.1) y efectuando las derivadas apropiadas, se encuentra que:

$$\mathbf{x}(\omega) = \frac{e}{m} \frac{\mathbf{E}(\omega)}{\omega_0^2 - i\omega\Gamma - \omega^2}; \quad (3.3)$$

por lo tanto, conociendo el campo eléctrico $E(t)$ como función del tiempo, se puede determinar a $\mathbf{x}(t)$, mediante las transformadas de Fourier.

Pero lo que realmente es de interés no es el movimiento detallado del electrón,

sino la energía transferida en la colisión. Para encontrar ésto se considera el trabajo hecho por la partícula incidente sobre la partícula ligada. Así, la rapidez con que efectúa trabajo el proyectil sobre el blanco es:

$$\frac{dT}{dt} = \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{J} d\tau' \quad (3.4)$$

donde \mathbf{J} es la densidad de corriente asociada al movimiento del electrón. El trabajo total hecho por el proyectil es:

$$\Delta T = \int_{-\infty}^{\infty} dt \int d\tau' \mathbf{E} \cdot \mathbf{J} \quad (3.5)$$

así, para el electrón ligado

$$\mathbf{J} = e \left(\frac{d\mathbf{x}}{dt} \right) \delta[\mathbf{x}' - \mathbf{x}(t)] \quad (3.6)$$

y mediante las propiedades de la delta de Dirac [34], se llega a

$$\Delta T = e \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{d\mathbf{x}}{dt} \cdot \mathbf{E} \quad (3.7)$$

Pero el campo y la posición se pueden reescribir en función de las transformadas de Fourier. Además, de la condición de realidad,

$$\begin{aligned} \mathbf{x}(-\omega) &= \mathbf{x}^*(\omega) \\ \mathbf{E}(-\omega) &= \mathbf{E}^*(\omega) \end{aligned} \quad (3.8)$$

y las propiedades de la delta de Dirac [34], ΔT resulta:

$$\Delta T = 2e \operatorname{Im} \left(\int_0^{\infty} \omega \mathbf{x}(\omega) \cdot \mathbf{E}^*(\omega) d\omega \right). \quad (3.9)$$

Finalmente, de la Ec. (3.3), la expresión anterior se escribe como:

$$\Delta T = \frac{2e^2}{m} \int_0^{\infty} \frac{\Gamma \omega^2 |\mathbf{E}(\omega)|^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} d\omega \quad (3.10)$$

Para valores pequeños de Γ el integrando es una función de pico agudo alrededor

de $\omega = \omega_0$ muy parecido a una Lorentziana. Por lo tanto, se puede aproximar el factor que involucra el campo eléctrico por su valor en $\omega = \omega_0$, de donde:

$$\Delta T = \frac{2e^2}{m} |\mathbf{E}(\omega_0)|^2 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{\left[\frac{\omega_0^2}{\Gamma^2} - x^2\right]^2 + x^2} \quad (3.11)$$

Esta integral tiene un valor conocido de $\frac{\pi}{2}$ [33], independiente de $\frac{\omega_0}{\Gamma}$. Así:

$$\Delta T = \frac{\pi e^2}{m} |\mathbf{E}(\omega_0)|^2 \quad (3.12)$$

Este es un resultado general para la transferencia de energía para un oscilador armónico no relativista por un campo electromagnético externo, el cual es producido por una partícula cargada que incide como proyectil.

Considerando ahora el campo eléctrico producido en el origen por la partícula de carga $Z_p e$ que incide con una velocidad v y un parámetro de impacto b y bajo la suposición de que la trayectoria del proyectil es casi una línea recta i.e., para pequeños ángulos de dispersión, las transformadas de Fourier correspondientes a través de la Ec. (3.2) resultan:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \\ \mathbf{E}(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(t) e^{i\omega t} dt \end{aligned} \quad (3.13)$$

Entonces, al resolver la integral y utilizando las relaciones de las función Bessel [34], se llega a:

$$\begin{aligned} E_x(\omega_0) &= \frac{2Z_p e \omega_0}{v^2 \sqrt{2\pi}} K_1 \left[\frac{\omega_0 b}{v} \right] \\ E_z(\omega_0) &= -\frac{2iZ_p e \omega_0}{v^2 \sqrt{2\pi}} K_0 \left[\frac{\omega_0 b}{v} \right] \end{aligned} \quad (3.14)$$

donde K_1 y K_0 son las funciones de Bessel modificadas de orden uno y cero respectivamente [34]. Sustituyendo en la Ec. (3.12) la transferencia de energía en esta

aproximación resulta ser:

$$\Delta T = \frac{2Z_p^2 e^4}{m_e v^2 b} \left(\frac{\omega_0 b}{v} \right)^2 \left[K_1^2 \left(\frac{\omega_0 b}{v} \right) + K_0^2 \left(\frac{\omega_0 b}{v} \right) \right] \quad (3.15)$$

La Ec. (3.15) se puede utilizar para evaluar la sección de frenamiento electrónico para pequeños y grandes parámetros de impacto. Sin embargo, nótese que ΔT diverge cuando el parámetro de impacto tiende a cero y se debe por lo tanto seleccionar un mínimo parámetro de impacto que sea consistente. Seleccionando b_{min} tal que $\omega_0 b_{min}/v \ll 1$ podemos utilizar, para pequeños parámetros de impacto, desarrollos asintóticos para las funciones Bessel modificadas [34]:

$$K_\nu(x) = \begin{cases} -\ln\left(\frac{x}{2}\right) - 0.572 & \text{para } \nu = 0 \\ \frac{\Gamma(\nu)}{2} \left(\frac{2}{x}\right)^\nu & \text{para } \nu \neq 0 \end{cases} \quad (3.16)$$

con lo cual, la máxima transferencia de energía para el mínimo parámetro de impacto es:

$$T(b_{min}) = \frac{2Z_p^2 e^4}{m_e v^2} \left(\frac{1}{b_{min}^2} \right)$$

Mientras que, la máxima transferencia de energía dada por la Ec. (2.12) es cuando $b = 0$:

$$T(b = 0) = \frac{2Z_p^2 e^4}{m_e v^2} \left(\frac{Z_p e^2}{m v^2} \right)^{-2}$$

Igualando estas dos últimas ecuaciones, se obtiene el valor para b_{min} que es:

$$b_{min} = \frac{Z_p e^2}{m_e v^2}. \quad (3.17)$$

Por otro lado, para calcular la sección de frenamiento, se tiene que

$$S_e = 2\pi \int \Delta T b db \quad (3.18)$$

y suponiendo que el blanco tiene Z_b electrones, éstos pueden ser divididos en grupos

especificados por el índice j con f_j siendo el número de electrones que tienen la misma frecuencia armónica ω_0 ; el número f_j es llamado tensión de oscilador del j -ésimo oscilador. Obviamente, las f_j satisfacen la regla de suma:

$$\sum f_j = Z_b. \quad (3.19)$$

Por lo tanto, la sección de frenamiento electrónico es:

$$S_e = 2\pi \sum_i f_i \int \Delta T_i b db \quad (3.20)$$

por lo que sustituyendo la Ec. (3.15) en la ecuación anterior se obtiene:

$$S_e = \frac{4\pi Z_p^2 e^4}{m_e v^2} \sum_j^{Z_b} f_j \int_{\xi_{min}}^{\infty} \xi_j [K_1^2(\xi_j) + K_0^2(\xi_j)] d\xi_j \quad (3.21)$$

donde

$$\xi_j = \frac{b\omega_{j0}}{v} \quad (3.22)$$

que es la relación entre la velocidad orbital del electrón ω_{j0} a una distancia b del núcleo y v es la velocidad del proyectil. Llevando acabo la integración (la cual se efectúa en forma cerrada [33]) y utilizando las propiedades de integración para las funciones Bessel modificadas [34], en especial la relación siguiente

$$\frac{d}{dx} \{x K_1(x) K_0(x)\} = -x [K_1^2(x) + K_0^2(x)],$$

se obtiene:

$$S_e = \frac{4\pi Z_p^2 e^4}{m_e v^2} \sum_1 f_i [\xi_{min} K_1(\xi_{min}) K_0(\xi_{min})], \quad (3.23)$$

donde $\xi_{min} = \frac{b_{min}\omega_j}{v}$, y $\xi_{min} \ll 1$ puesto que el parámetro de impacto es pequeño.

Utilizando el desarrollo asintótico, i.e., la Ec. (3.16), se obtiene:

$$S_e = -\frac{4\pi Z_p^2 e^4}{m_e v^2} \left[\sum_j f_j \ln \omega_{j0} + Z_b \ln \left(\frac{1.781 b_{min}}{2v} \right) \right]. \quad (3.24)$$

Si se define la frecuencia promedio como

$$Z_b \ln \langle \omega_0 \rangle = \sum f_i \ln \omega_i \quad (3.25)$$

y empleando la Ec. (3.17), se llega a:

$$S_e = \frac{4\pi Z_p^2 Z_b e^4}{m_e v^2} \ln \left(\frac{1.123 m_e v^3}{\langle \omega_0 \rangle Z_p e^2} \right) \quad (3.26)$$

que es el resultado que obtuvo Bohr en 1913 empleando argumentos completamente clásicos [1].

Para blancos ligeros el modelo de Bohr da una descripción razonable de la pérdida de energía, a pesar de haber utilizado ideas clásicas. Sin embargo, dada la naturaleza ondulatoria del proyectil y del principio de incertidumbre, los efectos cuánticos se vuelven importantes en ésta región, por lo que es necesario tomarlos en cuenta en la transferencia de energía. Este análisis lo llevó a cabo por primera vez H. Bethe en 1930 como lo veremos a continuación.

3.2. Modelo de Bethe

Con el surgimiento de las primeras ideas cuánticas sobre el principio de incertidumbre de Heisenberg, la dualidad onda-partícula de De Broglie, así como las ideas de cuantización de la energía, se hizo necesario modificar los conceptos clásicos de trayectoria y parámetro de impacto como cantidades bien definidas tal y como se utilizaron en la sección anterior.

Fue en 1930 cuando Hans Bethe proporcionó la primera solución cuántica del problema. La idea fundamental es el uso de transferencia de ímpetu del proyectil a los electrones del blanco como el factor dinámico que interviene en la pérdida de energía en contraste con el tratamiento de Bohr. El modelo de Bethe se encuentra

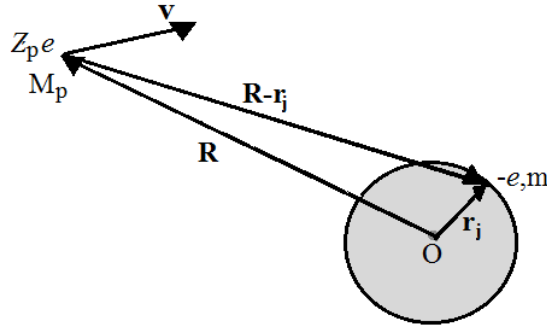


Figura 3.3: Interacción entre el proyectil y blanco. $-e$ es un electrón de masa m ligado al núcleo O a una distancia \mathbf{r}_j de éste, $Z_p e$ la carga del proyectil de masa M_p incidiendo con una velocidad \mathbf{v} y que se encuentra a una distancia \mathbf{R} del núcleo O del blanco. $\mathbf{R} - \mathbf{r}_j$ es el vector relativo entre el electrón del blanco y el proyectil.

dentro de la primera aproximación de Born. Este método se basa en la hipótesis de que la energía potencial de interacción de la partícula dispersada con el centro de fuerzas es pequeña, por lo que es posible considerarla como una perturbación [26].²

En este modelo, se supone la interacción del proyectil con el núcleo y los electrones del blanco como una perturbación al sistema aislado. Además, se considera que el proyectil es lo suficientemente rápido de modo que su ímpetu no cambia apreciablemente en la dirección transversal de movimiento. Así, el Hamiltoniano que describe al sistema es:

$$\hat{H} = \hat{H}_p + \hat{H}_b + V \quad (3.27)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V \quad (3.28)$$

donde \hat{H}_p es el hamiltoniano del proyectil, \hat{H}_b el del blanco, V es el potencial de interacción que está dado por (ver Fig. 3.3)

²En ésta sección se presentan las ideas fundamentales detrás de la teoría de Bethe. Para un análisis más detallado se recomienda revisar el trabajo original de Bethe [5], así como el Capítulo 7 de *Lecture Notes: Penetration of Charged Particles through matter*. [27]

$$V = \frac{Z_p Z_b e^2}{R} - Z_p e^2 \sum_{j=1}^{Z_b} \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.29)$$

y \hat{H}_0 es el hamiltoniano sin perturbar.

El problema consiste en resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo durante la colisión,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (\hat{H}_b + \hat{H}_p + V)\psi. \quad (3.30)$$

Para resolver esta ecuación se utiliza teoría de perturbaciones dependiente del tiempo considerando a V como una perturbación al sistema libre H_p y H_b . La función de onda de el sistema, $\psi(t)$, se supone bien conocida en el tiempo t_0 antes de la colisión. La función $\psi(t_0)$ es el producto de una función de onda atómica para H_b y un paquete de onda libre para H_p el cual representa la partícula incidente (proyector). Antes de la colisión el sistema está descrito por la siguiente ecuación:

$$\hat{H}_0 \psi_n = E_n \psi_n \quad (3.31)$$

con $\hat{H}_0 = \hat{H}_p + \hat{H}_b$ y donde:

$$\psi_n(t_0) = u_{n0} = \langle r | n_0 \rangle \quad (3.32)$$

y

$$|n\rangle = |proyector\rangle |blanco\rangle \quad (3.33)$$

donde n representa el estado en que se encuentra todo el sistema. Al resolver la Ec. (3.31) se encuentra que para un proyectil incidiendo libremente con un vector de propagación \mathbf{k}_0 , su función de onda es:

$$\langle r | proyector \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}} \quad (3.34)$$

y para el blanco encontramos que en la aproximación de electrón independiente:

$$\langle r_1, \dots, r_{Z_b} | blanco \rangle = \phi_n(r_1, \dots, r_{Z_b}) = \varphi_1(r_1) \dots \varphi_{Z_b}(r_{Z_b}) \quad (3.35)$$

con r_i los vectores de posición de los Z_b electrones del blanco y ϕ_n , la función de onda electrónica del blanco para el estado del sistema n y φ_i la función de onda del i -ésimo electrón. Además, por conservación de la energía se cumple que:

$$E_n = E_{n_p} + E_{n_b} \quad (3.36)$$

donde E_{n_p} y E_{n_b} son las energías del blanco y proyectil respectivamente. Así, expandiendo $\Psi(t)$ como una combinación lineal de las eigenfunciones de \hat{H}_0 , encontramos que:

$$\Psi_t = \sum_n a_n(t) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \langle r | n \rangle \quad (3.37)$$

sustituyendo en (3.30) y utilizando propiedades de ortogonalidad, encontramos que los coeficientes a_k están dados por:

$$i\hbar \frac{da_k}{dt} = \sum_n \langle k | V | n \rangle e^{i\omega_{kn}(t-t_0)} a_n(t) \quad (3.38)$$

donde

$$\omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar} \quad (3.39)$$

en la cual n denota al estado inicial y k el estado final del sistema en la colisión. Suponiendo que antes de la colisión el sistema no estaba perturbado y estaba en el estado n_0 entonces:

$$a_{n_0} \simeq 1 \text{ y } |a_n(t)| \ll 1 \text{ para } n \neq n_0 ; \quad (3.40)$$

Así, incluyendo el término $n = n_0$ en el lado derecho de la Ec. (3.38), obtenemos que para un potencial independiente del tiempo

$$a_n(t) = -\frac{\langle k | V | n_0 \rangle}{\hbar\omega_{kn_0}} [e^{i\omega_{kn_0}(t-t_0)} - 1] \quad (3.41)$$

para $k \neq n_0$, de acuerdo a la Ec. (3.37), la cantidad $|a_k(t)|^2$ representa la probabilidad de encontrar al sistema en el estado k al tiempo t si inicialmente se encontraba en el estado n_0 .

$$|a_k(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2 \omega_{kn_0}} |\langle k|V|n_0\rangle|^2 4 \sin^2 \left\{ \frac{1}{2} \omega_{kn_0} (t - t_0) \right\}. \quad (3.42)$$

De manera alternativa, se puede considerar la probabilidad de transición por unidad de tiempo al estado k . Ésta transición W_k está dado por:

$$W_k = \frac{d}{dt} |a_k(t)|^2 = \frac{2}{\hbar^2} |\langle k|V|n_0\rangle|^2 \frac{\sin \omega_{kn_0} (t - t_0)}{\omega_{kn_0}}. \quad (3.43)$$

Como vemos está razón de transición depende del potencial perturbativo del sistema. Si el tiempo en el cual vamos a analizar la transferencia de energía, es muy grande, podemos utilizar la definición de la función delta. Así, en el límite para $t \rightarrow \infty$ obtenemos

$$W_k = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k|V|n_0\rangle|^2 \delta(E_k - E_{n_0}) \quad (3.44)$$

que es la *regla de oro de Fermi*. La función delta garantiza que la energía total del sistema sea la misma antes y después de la colisión. Así, de la Ec. (3.36) y cambiando el estado final por n para el blanco y utilizando el vector \mathbf{k} del proyectil a partir de la relación de De Broglie, expresamos la conservación de la energía como:

$$E_{n_0} + \frac{\hbar^2 k_0^2}{2M_p} = E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_p} \quad (3.45)$$

y los estados $|n_0\rangle$ y $|n\rangle$ son producto de funciones de la forma

$$\begin{aligned} |n_0\rangle &= \phi_{n_0}(r_i) \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} |n_0 k_0\rangle \\ |n\rangle &= \phi_n(r_i) \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} |n_0 k_0\rangle. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Si el proyectil no es capturado por el átomo, su energía está en el continuo y emergerá después de la colisión dentro de un ángulo sólido $d\Omega$ alrededor de \mathbf{k} . Así, la energía total del sistema está en el continuo y es:

$$E_n = E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_p}. \quad (3.47)$$

Por lo tanto, relacionando el volumen del espacio de momentos con el cambio de energía en el sistema tenemos que:

$$k^2 dk d\Omega = d^3 k = d\Omega \frac{k M_p}{\hbar^2} dE_n . \quad (3.48)$$

Integrando (3.44) sobre $d^3 k$ y con la notación de la ecuación obtenemos la probabilidad de transición por unidad de tiempo y ángulo sólido del estado $n_0 k_0$ al estado nk del sistema con momento p y $p + dp$

$$dW_{nk} = \frac{k M_p}{\hbar^5 (2\pi)^5} |\langle nk | V | n_0 k_0 \rangle|^2 d\Omega . \quad (3.49)$$

La sección eficaz diferencial por unidad de ángulo sólido $d\sigma_n(\theta, \varphi)$ para excitar al átomo al estado n en el proyectil saliendo de la colisión en la dirección (θ, φ) definida por el vector \mathbf{k} , dividido por el flujo incidente de partículas el cual está dado por

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\hbar k_0}{M_p} \quad (3.50)$$

por lo que en términos de las velocidades inicial y final ($\frac{\hbar k_0}{M_p} = v_i, \frac{\hbar k}{M_p} = v_f$) finalmente se encuentra que

$$d\sigma_n(\theta, \varphi) = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{M_p^2}{\hbar^4} |\langle nk | V | n_0 k_0 \rangle|^2 d\Omega . \quad (3.51)$$

De la Ec. (3.45) la energía, transferida por el proyectil, será la energía ganada por el blanco; así, la sección de frenamiento queda como:

$$S_e = \sum_n \int (E_n - E_{n_0}) \frac{d\sigma_n}{d\Omega} d\Omega \quad (3.52)$$

donde la suma es sobre todos los posibles estados del blanco.

Analizando el elemento de matriz que aparece en la Ec. (3.51) y usando las Ecs.

(3.29) y (3.47) se tiene que:

$$\begin{aligned} \langle nk|V|n_0k_0\rangle = & \int d^3r_1, \dots \int d^3r_{Z_b} \int d^3\mathbf{R} \phi_n^*(r_1 \dots r_{Z_b}) \phi_{n_0}(r_1 \dots r_{Z_b}) \\ & e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \left[\frac{Z_p Z_b e^2}{R} - \sum_{j=1}^{Z_b} \frac{Z_p e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j|} \right] \end{aligned} \quad (3.53)$$

donde $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$ y es el momento transferido por el proyectil. Como las funciones de onda ϕ_n están ortonormalizadas y no depende de \mathbf{R} , entonces

$$\langle nk|V|n_0k_0\rangle = Z_p e^2 \int d^3\mathbf{r} \dots \int d^3r_{Z_b} \phi_n^* \phi_{n_0} \sum_{j=1}^{Z_b} \int \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j|} d^3R. \quad (3.54)$$

Esto nos dice que el núcleo no contribuye en la sección eficaz electrónica y por lo tanto, tampoco en la sección de frenamiento en esta aproximación, lo cual es de esperarse puesto que las funciones de onda sólo representan estados electrónicos del blanco y no nucleares. La última integral se puede resolver usando la identidad,

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = -\frac{1}{q^2} \nabla^2 e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \quad (3.55)$$

que sustituyendo, haciendo integraciones por partes y considerando el hecho de que:

$$\nabla^2 \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} = -4\pi\delta(\mathbf{R} - \mathbf{r}_i) \quad (3.56)$$

obtenemos

$$\langle n|V|n_0\rangle = -4\pi Z_p e^2 q^{-2} \int d^3r_i \dots \int d^3r_{Z_b} \phi_n^* \phi_{n_0} \left(\sum_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \right) \quad (3.57)$$

Así, la sección de frenamiento electrónico es:

$$S_e = \frac{4Z_p e^4 M_p^2}{\hbar^4 v_i} \sum_n \int d\Omega(E_n - E_{n_0}) \frac{v_f}{q^4} |\langle n| \sum_{j=1}^{Z_b} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} |n_0\rangle|^2. \quad (3.58)$$

Como vemos, la sección de frenamiento depende de los estados n y n_0 que sólo

contienen los grados de libertad de los electrones del blanco, i. e., depende de la estructura electrónica del blanco.

El valor de \mathbf{q} no ha sido expresado explícitamente en términos de las variables de suma e integración, para hacer esto, notemos que \mathbf{q} está únicamente determinado por la energía final del átomo blanco E_n y por la diferencial de ángulo sólido $d\Omega$ por lo tanto, \mathbf{q} es función de \mathbf{k} igual que de E_n . La dirección de \mathbf{k} está determinada por (θ, φ) y su magnitud se obtiene de la forma de la conservación de la energía. Para un estado final E_n , \mathbf{k} tiene una magnitud fija y por lo tanto, la podemos relacionar con el ángulo de dispersión θ , puesto que $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, entonces:

$$q^2 = k^2 + k_0^2 - 2kk_0 \cos \theta. \quad (3.59)$$

Así, para \mathbf{k} fijas, podemos relacionar a \mathbf{q} con el ángulo sólido $d\Omega$ obteniendo

$$d\Omega = \frac{2\pi q dq}{kk_0} \quad (3.60)$$

por lo que sección de frenamiento resulta

$$S_e = \frac{8\pi Z_p e^4}{\hbar^2 v_i^2} \sum_n \int \frac{dq}{q^2} (E_n - E_{n_0}) |\langle n | \sum_{j=1}^{Z_b} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} | n_0 \rangle|^2. \quad (3.61)$$

Ahora, lo único que nos resta es determinar los límites de integración para \mathbf{q} . Tomando k fijo, se obtiene directamente, para $\theta = 0$ que

$$q_{min} = k_0 - k. \quad (3.62)$$

Como inicialmente, el átomo estaba en el estado base, k_0 debe ser mucho más grande que k y de tal manera que la mínima energía cinética perdida por el proyectil debe ser suficiente para producir una excitación en el electrón desde el estado inicial E_{n_0} al estado final E_n . Así, usando la Ec. (3.65):

$$\frac{\hbar^2}{2M_p} (\mathbf{k}_0^2 - \mathbf{k}^2) = E_n - E_{n_0} \quad (3.63)$$

Tenemos

$$\frac{\hbar^2 k_0 q_{min}}{M_p} = E_n - E_{n_0} \quad (3.64)$$

o

$$q_{min} = \frac{E_n - E_{n_0}}{\hbar v_i} = \frac{w_{nn_0}}{v_i}. \quad (3.65)$$

El siguiente paso es calcular el límite de integración superior para el caso en que $\theta = \pi$ (q_{max}); si lo hacemos de la misma manera obtendríamos $q_{max} = k_0 + k$. Sin embargo, como se verá ahora, el elemento de matriz de la Ec. (3.58) tiende a cero para valores grandes de q , y consecuentemente, la integración sobre q se corta en un valor el cual es mucho más pequeño que $k_0 + k$

Denotando por B a una distancia atómica típica (por ejemplo, el tamaño del átomo), entonces \hbar/B corresponderá al momento promedio Q . La condición $q > Q$ corresponde a la situación en la cual el momento transferido es grande comparado con el momento electrónico. Así, el elemento de matriz es:

$$\begin{aligned} \langle n | \sum_{j=1}^{Z_b} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} | n_0 \rangle &= \sum_{j=1}^{Z_b} \int d^3 r_1 \varphi_{n_1}^*(r_1) \varphi_{n_0_1}(r_1) \cdots \\ &\cdots \int d^3 r_j \varphi_{n_j}^*(r_j) \varphi_{n_0_j}(r_j) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \cdots \\ &\cdots \int d^3 r_{Z_b} \varphi_{n_{Z_b}}^*(r_{Z_b}) \varphi_{n_0_{Z_b}}(r_{Z_b}). \end{aligned} \quad (3.66)$$

Como veremos, el elemento de matriz es nulo, al menos que el estado final e inicial del blanco difieran por un sólo orbital. Esto es, para todos los valores de q . Si el estado final e inicial difieren en el k -ésimo orbital tenemos:

$$\langle n | \sum_{j=1}^{Z_b} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} | n_0 \rangle = \int d^3 r_k \varphi_k^*(r_k) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_k} \varphi_k^o(r_k) \quad (3.67)$$

Si consideramos la situación en la cual q es grande, entonces la exponencial oscila rápidamente y el elemento de matriz es muy pequeño, al menos que el estado final cancele ésta oscilación, i.e.,

$$\varphi_k(r_k) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_k} \quad (3.68)$$

En otras palabras, un solo electrón es expulsado con el momento total $\hbar q$ tomando del proyectil. Así, hemos encontrado que el intercambio de momento y energía toma lugar entre el proyectil y un sólo electrón del blanco.

Para un valor fijo de \mathbf{q} , sólo un ángulo de dispersión es posible y satisface la relación (3.59) y la conservación de energía del electrón expulsado:

$$\frac{\hbar^2 k_0^2}{2M_{pi}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M_p} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m_e} \quad (3.69)$$

donde el último término es la energía ganada por el electrón del blanco en la ionización. El valor máximo de q ocurre para la situación de una colisión frontal ($\theta = \pi$), es decir, $q_{max} = k_0 + k$; por lo tanto, eliminando k entre estas dos ecuaciones tenemos:

$$\hbar q_{max} = \frac{2\hbar m_e k_0}{M_p + m_e}. \quad (3.70)$$

Si el proyectil es muy pesado en comparación con el electrón, entonces

$$q_{max} = \frac{2m_e}{M_p} k_0 \quad (3.71)$$

que es un valor mucho más pequeño que el valor $\cong 2k_0$ (colisión elástica $k \cong k_0$).

Se ha encontrado que el proyectil transferirá pequeñas cantidades de momento necesario para que los electrones del blanco tengan una excitación hasta una transferencia de momento Q , i.e., $q < Q$. Para $q > Q$, i.e., transferencia de energía mayores tendremos ionización, por lo que es conveniente dividir la integral en dos contribuciones:

$$S_e = \frac{8\pi z_p^2 e^4}{\hbar^2 v^2} [I_{q<Q} + I_{q>Q}] \quad (3.72)$$

tal que se puede intercambiar la suma en una integral [25], i.e.,

$$I_{q<Q} = \sum_n \int_{\omega_{nn_0}/v}^Q \frac{dq}{q^3} (E_n - E_{n_0}) |\langle n | \sum_{j=1}^{Z_b} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} | n_0 \rangle|^2 \quad (3.73)$$

$$I_{q>Q} = \int_Q^{q_{max}} \frac{dq}{q^3} \sum_n (E_n - E_{n_0}) |\langle n | \sum_{j=1}^{Z_b} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} | n_0 \rangle|^2. \quad (3.74)$$

Nótese como se introdujo la sumatoria en la última integral. Esto se debe a que los límites de integración no dependen de los índices de la sumatoria como en la primera integral. Lo único que nos resta es calcular estas dos últimas integrales. Empecemos por la Ec. (3.74). Como estamos en la región donde el proceso principal es ionización, entonces,

$$\sum_n (E_n - E_{n_0}) |\langle n | \sum_{j=1}^{Z_b} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} | n_0 \rangle|^2 = \frac{\hbar^2 q^2}{2m_e} \langle n_0 | \sum_{i,j}^{Z_b} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} | n_0 \rangle \quad (3.75)$$

Pero sólo un electrón es ionizado a la vez, por lo que sólo el término $i = j$, que es el que cancela la oscilación, contribuye. Así,

$$\sum_n (E_n - E_{n_0}) |\langle n | \sum_{j=1}^{Z_b} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} | n_0 \rangle|^2 = \frac{Z_b \hbar^2 q^2}{2m_e} . \quad (3.76)$$

Esta ecuación se puede escribir como una regla de suma

$$\sum_n F_{nn_0}(q) = Z_b \quad (3.77)$$

donde

$$F_{nn_0} = \frac{2m_e}{\hbar^2 q^2} (E_n - E_{n_0}) |\langle n | \sum_{j=1}^{Z_b} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} | n_0 \rangle|^2 \quad (3.78)$$

A la cantidad F_{nn_0} se le conoce como *tensión de oscilador generalizado* [5, 25].

Sustituyendo la Ec. (3.76) en Ec. (3.74) e integrando, encontramos que para transferencias grandes de momento. Sustituyendo en (3.78), se obtiene que:

$$I_{q>Q} = Z_b \frac{\hbar^2}{2m_e} \ln \frac{2m_e k_0}{M_p Q} \quad (3.79)$$

Ahora, necesitamos calcular la integral para transferencia de momentos pequeños ($q < Q$). No se puede utilizar el resultado (3.76) puesto que el índice de integración dependen de n , con lo cual no podemos intercambiar la sumatoria con la integral. Así, en vez de utilizar este resultado, se hace uso del hecho de que el momento transferido

es muy pequeño, i.e., que el argumento de la exponencial es pequeño. Así,

$$\lim_{q \rightarrow 0} F_{nn_0} = \frac{2m_e}{Z_b \hbar^2} (E_n - E_{n_0}) \left| \langle n | \sum_{j=1}^{Z_b} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}_j | n_0 \rangle \right|^2, \quad (3.80)$$

donde $\hat{\mathbf{e}}$ es el vector unitario paralelo a \mathbf{q} . Empleando (3.74) e integrando, se obtiene para transferencia de momento pequeñas.

$$I_{q < Q} = \frac{Z_b \hbar^2}{2m_e} \sum_n \lim_{q \rightarrow 0} F_{nn_0} \ln \frac{Qv}{\omega_{nn_0}} \quad (3.81)$$

El término $|\langle k | \sum \mathbf{e} \cdot \mathbf{r}_i | n_0 \rangle|^2$ en la Ec. (3.79), es la magnitud al cuadrado del elemento de matriz asociado al momento dipolar, i.e., es el término asociado a transiciones dipolares. Dado que $\langle r \rangle^2 = 3\langle x \rangle^2 = 3\langle y \rangle^2 = 3\langle z \rangle^2$, entonces,

$$\left| \langle n | \sum_{i=1}^{Z_b} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}_i | n_0 \rangle \right|^2 = \frac{1}{3} \left| \langle n | \sum_{i=1}^{Z_b} r_i | n_0 \rangle \right|^2. \quad (3.82)$$

Así, la Ec. (3.81) se lee:

$$\begin{aligned} I_{q < Q} &= \sum_n \frac{1}{3} (E_n - E_{n_0}) \left| \langle n | \sum_{i=1}^{Z_b} r_i | n_0 \rangle \right|^2 \ln \frac{Qv}{\omega_{nn_0}} \\ &= \frac{Z_b \hbar^2}{2m_e} \sum f_{nn_0} \ln \frac{Qv}{\omega_{nn_0}} \end{aligned} \quad (3.83)$$

donde los coeficientes f_{nn_0} corresponden a las *tensiones de oscilador dipolar* (DOS), que están definidos como:

$$f_{nn_0} = \frac{2m}{3\hbar^2} (E_n - E_{n_0}) \left| \langle n | \sum_{i=1}^{Z_b} r_i | n_0 \rangle \right|^2 \quad (3.84)$$

y como vemos, es un caso particular de la tensión de oscilador generalizado, i. e.,

$$f_{nn_0} = \lim_{q \rightarrow 0} F_{nn_0}(q). \quad (3.85)$$

La expresión usualmente se representa en la forma:

$$I_{q<Q} = \frac{Z_b \hbar^2}{2m} \ln \frac{\hbar Q v}{I_0} \quad (3.86)$$

donde $\langle I \rangle$ es la energía media de excitación definida como

$$Z_b \ln I_0 = \sum_n^{Z_b} f_{nn_0} \ln \hbar \omega_{nn_0} \quad (3.87)$$

Sustituyendo las Ecs. (3.80) y (3.87) en (3.72), finalmente, se obtiene la sección de frenamiento electrónico en el tratamiento cuántico como:

$$S_e = \frac{4\pi Z_p^2 Z_b e^4}{m_e v^2} \ln \left(\frac{2m_e v^2}{I_0} \right) \quad (3.88)$$

que es la fórmula de Bethe [5].

La diferencia principal en la derivación de la sección de frenamiento debido a Bohr y Bethe está en el uso de las ideas clásicas en el primero y la teoría cuántica de la dispersión en el segundo. Ambos esquemas tienen una gran semejanza en el uso de máximo y mínimo parámetro de impacto en el primero y máximo y mínimo momento transferido en el segundo. Hay que tener en cuenta que Bethe obtuvo éste resultado en base a la primera aproximación de Born, i.e., habrá que hacer correcciones para aquellas capas en las que velocidad orbital v_e es mayor o comparable a la velocidad del proyectil.

A bajas energías, la pérdida de energía cae rápidamente. Esto se debe a que la velocidad de los electrones es mayor a la del proyectil y no vale ya la primera aproximación de Born, conforme crece Z_b . Por lo tanto, se debe incluir correcciones a capas internas en el tratamiento de Bethe. Esto lo llevaron a cabo el propio Bethe y Livingston [35]. Así, definiendo a $L_i(v)$ como el número de frenamiento, la Ec. (3.88) se puede escribir como

$$S_e = \frac{4\pi Z_p^2 e^4}{m_e v^2} L_i(v). \quad (3.89)$$

En general considerando las correcciones por capas, el número de frenamiento se

escribe como:

$$L_i(v) = Z_b \ln \left(\frac{2m_e v^2}{I_0} \right) - \sum_i C_i, \text{ para } i = K, L, M, \dots \quad (3.90)$$

donde C_i , denota la correspondientes corrección de las capas internas del blanco.

3.3. Conclusiones

Las teorías utilizadas para el estudio de la sección eficaz de poder de frenamiento a altas energías fueron presentadas en este Capítulo. Si bien, la teoría de Bohr es válida y utilizada hoy en día, es la teoría de Bethe la que toma en cuenta los efectos cuánticos presenten en la materia. Además, la ecuación de Bethe tiene un mejor ajuste con los resultados experimentales en la región de altas energías. Esto es debido a que el exponente de la velocidad en el argumento del logaritmo es dos, mientras que en la teoría de Bohr es tres. Sin embargo, la teoría de Bethe se encuentra completamente determinada por el parámetro de la energía media de excitación, I_0 . Así, para tener mejores resultados de la sección eficaz, es necesario que I_0 sea conocida. Además, debido al problema de muchos electrones, la teoría se complica todavía más. Para adoptar la teoría de Bethe para el estudio de I_0 , y por lo tanto, de la sección eficaz electrónica de sistemas atómicos y moleculares, se decidió tomar el modelo del electrón independiente y el enfoque del oscilador armónico. Esto se verá en el siguiente capítulo.

Capítulo 4

Poder de frenamiento electrónico en la teoría de Bethe: Inclusión de los modelos de electrón independiente y oscilador armónico

El modelo de Bethe provee una herramienta adecuada para el cálculo de la sección electrónica, de poder de frenamiento, (S_e), en altas energías dentro de la primera aproximación de Born. El propósito de éste trabajo es utilizar el modelo de partícula independiente como una suposición auxiliar para obtener una expresión analítica para S_e en términos de la velocidad del proyectil. En primer lugar, se mostrará que las secciones eficaces se pueden separar en contribuciones de los orbitales atómicos/moleculares del blanco, como una regla de suma de Bragg [17]. En este trabajo se decidió utilizar el enfoque del oscilador armónico para representar los electrones ligados al blanco en su estado base.

4.1. Poder de frenamiento

El trabajo desarrollado en toda esta primera sección, es una reproducción del la Ref. [36].

Consideremos nuevamente un proyectil con carga nuclear Z_1e y masa M_1 que viaja a una velocidad v , el cual colisiona con un blanco estacionario de masa M_2 , y N_2 electrones ligados en un estado inicial al que se denotará como $|m_0\rangle$. El proyectil es deflectado en un elemento de ángulo sólido $d\Omega$ a su dirección original de movimiento, con ángulo polar θ y ángulo azimutal φ , medidos en el marco de referencia del laboratorio. Suponga que el blanco hace una transición electrónica al estado final $|m\rangle$, entonces, la energía cinética del proyectil cuando la transferencia del electrón está permitida, se reduce por lo tanto a $E_m - E_{m_0}$.

Siguiendo la derivación clásica de la fórmula de Bethe, Ec. (3.88), la sección eficaz puede ser escrita como:

$$S_e(v) = \frac{2Z_1^2e^4}{m_e v^2} \sum_{m>m_0} \int_{q_{min}}^{q_{max}} F_{mm_0}(\mathbf{q}) \frac{d\mathbf{q}}{q^2}, \quad (4.1)$$

donde \mathbf{q} es el momento transferido, $d\mathbf{q} = qdq d\varphi$, y F_{mm_0} son las tensiones de oscilador generalizados (GOSs, por sus siglas en inglés) dados por

$$F_{mm_0}(\mathbf{q}) = \frac{2m_e}{\hbar^2 q^2} (E_m - E_{m_0}) |M_{mm_0}(\mathbf{q})|^2 \quad (4.2)$$

donde

$$M_{mm_0}(\mathbf{q}) = \langle m_0 | \sum_{i=1}^{N_2} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} | m \rangle \quad (4.3)$$

es el factor de forma atómico.

Los límites de integración de q están determinados por la cinemática del proceso de colisión y están dados por:

$$q_{min}^{max} = \frac{M_1 v}{\hbar} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{2(E_m - E_{m_0})}{M_1 v^2}} \right] \quad (4.4)$$

La Ec. (4.1) es la primera aproximación de Born al poder de frenamiento de iones que inciden en un blanco atómico o molecular. Los términos de GOSs en esta ecuación indican la probabilidad de que el proyectil induzca una transición en el blanco de un estado inicial $|m_0\rangle$ a un estado final $|m\rangle$ con una energía de absorción $E_m - E_{m_0}$.

4.1.1. Modelo del electrón independiente

El análisis de la Ec. (4.1) requiere el conocimiento del espectro completo de excitación y las correspondientes funciones de onda. Este conocimiento implica la solución a la ecuación de Schrödinger no perturbada para un sistema de N_2 electrones. Por lo que siguiendo con el espíritu del trabajo, se reformulan los resultados de trabajos previos dentro del modelo del electrón independiente [36]. En esta situación el sistema se describe por una función de onda Hartree de la forma

$$|m\rangle = |m_1, m_2, \dots, m_{N_2}\rangle, \quad (4.5)$$

donde $|m_i\rangle$ es la eigenfunción para un solo electrón del sistema no perturbado. Por lo tanto, la energía transferida del estado base $|m_0\rangle$ a un estado excitado $|m\rangle$ está dada por

$$E_m - E_{m_0} = \sum_{i=1}^{N_2} (E_{m_i} - E_{m_{0i}}), \quad (4.6)$$

donde el subíndice m_i se refiere al i -ésimo electrón en el estado excitado. De este enfoque, uno puede ver que para el operador de un electrón, $O = \sum_{j=1}^{N_2} O_j$, la única manera en que se puede obtener factores de forma diferentes de cero, es que la función de onda del estado excitado difiera del estado base por un solo orbital. Si suponemos que la excitación ocurre para el i -ésimo orbital, el factor de forma atómico resulta de la forma:

$$M_{m_j m_{0j}}^{(j)} = \langle m_j | O_j | m_{0j} \rangle. \quad (4.7)$$

Por lo tanto, de los resultados previos, se encuentra que para el operador de un electrón, los GOS pueden ser reescritos como las contribuciones de cada orbital, i.e.,

como

$$G_{mm_0} = \sum_{j=1}^{N_2} G_{m_j m_{j_0}}^{(j)} \quad (4.8)$$

donde

$$G_{m_j m_{j_0}}^{(j)} = (E_m - E_{m_0}) |\langle m_{0j} | O_j | m_j \rangle|^2 \quad (4.9)$$

es la contribución orbital dentro del modelo de partícula independiente. En el caso particular en que el operador de un sólo electrón está dado por una onda plana, $O_j = e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j}$, las GOS se convierten en:

$$F_{m_j m_{j_0}}^{(j)}(\mathbf{q}) = \frac{2m_2}{\hbar q^2} (E_m - E_{m_0}) |\langle m_{0j} | O_j | m_j \rangle|^2 \quad (4.10)$$

De este resultado y la ecuación (4.1) podemos ver inmediatamente que S_e está dada por:

$$S_e(v) = \sum_{i=1}^{N_2} S_{e,i}(v) \quad (4.11)$$

donde

$$S_{e,i}(v) = \frac{2e^4 Z_1^2}{m_e v^2} \sum_{m=1}^{\infty} \int_{q_{min,i}}^{q_{max,i}} F_{m_i m_{0i}}^{(i)}(\mathbf{q}) \frac{d\mathbf{q}}{q^2} \quad (4.12)$$

es la contribución del i -ésimo orbital.

Este resultado reproduce una regla de suma del tipo Bragg y Kleeman [17] para la seccion eficaz de frenado la cual dice que "la seccion eficaz total es la suma pesada de las contribuciones atómicas de las secciones eficaces $S_{e,i}$ donde los factores de peso son los números de atomos del tipo i " pero en este caso reformulada para contribuciones por orbital.

4.1.2. Aproximación de Bethe

En la aproximacion de Bethe, válida para altas energías (esto es, altas velocidades del proyectil), los límites de integración de q en la Ec. (4.12), están determinados por el proceso de colisión binaria, que para iones están dados por:

$$q_{max,i} = \frac{2m_e v}{\hbar}, \quad q_{min,i} = \frac{E_{m_i} - E_{m_{0i}}}{\hbar v}. \quad (4.13)$$

Siguiendo la derivación de Bethe [5], de la Ec. (4.12), uno intercambia la suma sobre m_i por la integral, y dado que el único término que depende del estado excitado es $q_{min,i}$ se reemplaza por un valor promedio adecuado que es independiente del estado excitado

$$q_{min,iAV} = \frac{I_{0i}}{\hbar v}. \quad (4.14)$$

Del resultado anterior y la regla de suma de Bethe definida por los GOS [5]

$$\sum_{m_j} F_{m_j m_{j0}}^{(j)}(\mathbf{q}) = 1 \quad (4.15)$$

se obtiene el siguiente resultado

$$S_{e,i}(v) = \frac{2e^4 Z_1^2}{m_e v^2} \int_{q_{min,i}}^{q_{max,i}} \frac{d\mathbf{q}}{q^2} = \frac{4\pi e^4 Z_1^2}{m_e v^2} \ln \left(\frac{2m_e v^2}{I_{0i}} \right) \quad (4.16)$$

que es el resultado estándar de Bethe que se obtuvo en el capítulo anterior, pero en éste caso, formulado para orbitales. Aquí I_{0i} es la energía media de excitación del i -ésimo orbital, definida a través de las tensiones de oscilador dipolar (DOS), $f_{m_j m_{j0}}^{(j)} = \lim_{q \rightarrow 0} F_{m_j m_{j0}}(\mathbf{q})$, como

$$\ln I_{0j} = \sum_{m_j} f_{m_j m_{0j}}^{(j)} \ln(E_{m_j} - E_{m_{0j}}). \quad (4.17)$$

Por lo tanto, de la Ec. (4.11), uno puede ver que en la región de altas velocidades,

$$N_2 \ln I_0 = \sum_{i=1} n_i \ln I_{0i}, \quad (4.18)$$

donde n_i es el número de ocupación del i -ésimo orbital. Este resultado reproduce la descripción de OS para la energía de excitación media [11].

4.1.3. Modelo del oscilador armónico (OA)

Consideremos ahora que los electrones están ligados armónicamente al núcleo. Para un oscilador armónico esférico tridimensional con frecuencia natural ω_{0i} , la

función de onda está dada por:

$$\phi_{m_i} = A_{m_i} e^{-\alpha_i^2(x_i^2+y_i^2+z_i^2)/2} \prod_{\xi=x,y,z} H_{m_{i\xi}}(\alpha_i \xi_i) \quad (4.19)$$

donde A_{m_i} es la constante de normalización para el orbital i , $H_{m_{i\xi}}$ son los polinomios de Hermite y

$$\alpha_i^2 = \frac{m_e \omega_{0i}}{\hbar} \quad (4.20)$$

Dado que la función de onda es esféricamente simétrica, suponemos que la transferencia de momento toma lugar a lo largo de la dirección z , tal que el único estado que contribuye es m_{iz} y el factor de forma atómico para el j -ésimo electrón se calcula de manera directa a partir de la Ec. (4.7), lo que resulta:

$$M_{m_j m_{0j}}^{(j)}(\mathbf{q}) = \frac{2^{m_j/2}}{\sqrt{m_j!}} \left(\frac{iq}{2\alpha_j} \right)^{m_j} e^{-q^2/4\alpha_j^2}, \quad (4.21)$$

donde $m_j = m_{jz}$. Partiendo de que el estado base es $m_{0i} = 0$, los GOSs para el j -ésimo orbital están dados por

$$F_{m_j m_{0j}}^{(j)}(\mathbf{q}) = \frac{1}{(m_j - 1)!} \left(\frac{q^2}{2\alpha_j} \right)^{m_j-1} e^{-q^2/2\alpha_j^2}, \quad (4.22)$$

la cual satisface la regla de suma, i.e., Ec. (4.15). Al sustituir la Ec. (4.22) en la ecuación de la sección eficaz electrónica, i.e., Ec. (4.12), se obtiene:

$$S_{e,i}(v) = \frac{4\pi e^4 Z_1^2}{m_e v^2} L_i(v), \quad (4.23)$$

donde $L_i(v)$ es el llamado número de poder de frenado. Ésta expresión, en la Ref. [36] ha sido expresada en términos de una serie que involucra la función integral exponencial, i.e.,

$$L_i(v) = \frac{1}{2} \left\{ \text{Ei}(x) \Big|_{x_{\min}(1)}^{x_{\max}(1)} - e^{-x} \Big|_{x_{\min}(2)}^{x_{\max}(2)} \right. \\ \left. - \sum_{\nu=3}^{[E_p/I_{0i}]} e^{-x} \left[\frac{x^{\nu-2}}{(\nu-1)!} + \sum_{k=1}^{\nu-2} \frac{x^{\nu-k-2}}{(\nu-1)(\nu-k-2)!} \right] \Big|_{x_{\min}(\nu)}^{x_{\max}(\nu)} \right\} \quad (4.24)$$

la cual es evaluada en los límites

$$x_{\min}^{\max}(\nu) = \frac{M_1^2 v^2}{2m_e \hbar \omega_{0i}} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{2\hbar \omega_{0i} \nu_i}{M_1 v^2}} \right). \quad (4.25)$$

Como se puede ver, éste es un resultado analítico y exacto para la sección eficaz electrónica, dentro de la primera aproximación de Born para un oscilador cuántico.

4.1.4. Límite de altas velocidades

Analizaremos ahora la Ec. (4.23) para el caso en que el proyectil colisiona con una velocidad mayor que la velocidad orbital del electrón. Así, de la Ec. (4.25) se tiene:

$$x_{\max}(\nu_i) = \frac{2M_1^2 v^2}{m_e \hbar \omega_{0i}} \gg 1. \quad (4.26)$$

$$x_{\min}(\nu_i) = \frac{\hbar \omega_{0i} \nu_i^2}{2m_e v^2} \ll 1. \quad (4.27)$$

Por lo que es posible utilizar las fórmulas asintóticas para la función integral exponencial [34] y llegar a la expresión [36]:

$$S_{e,i}(v) = \frac{4\pi e^4 Z_1}{m_e v^2} \left[\ln \left(\frac{2m_e v^2}{\hbar \omega_{0i}} \right) + \sum_j \frac{\epsilon_j(\hbar \omega_{0i}, M_1)}{(v^2)^j} \right] \quad (4.28)$$

donde $\epsilon(\hbar \omega_{0i}, M_1)$ es el coeficiente de las llamadas correcciones de capa las cuales han sido estudiadas por Sigmund *et al.* [37]. De éste resultado, se puede ver que el término de Bethe viene de la contribución del primer estado excitado ($\nu = 1$) y que las correcciones para ν mayores son las llamadas correcciones de capa. Además, al

comparar la Ec. (4.28) con la Ecs. (3.88) y (4.16) se puede identificar a la frecuencia angular del i -ésimo electrón multiplicada por \hbar como la energía media de excitación I_{0i} . Esto es debido a que en el modelo OA, $f_{0i} = \delta_{i1}$ y consecuentemente

$$I_{0i} = \hbar\omega_{0i}, \quad (4.29)$$

la cual conecta directamente la frecuencia angular ω_{0i} con la energía media de excitación. Sin embargo, es importante recalcar lo siguiente: el modelo OA no describe por completo el espectro electrónico. Así, aunque I_{0i} es obtenida a través de la definición de la energía media de excitación orbital, ésta no puede ser interpretada como la energía media de excitación real de la molécula sino más bien, un parámetro de la Ec. (4.28)

Finalmente, la Ec. (4.23) puede ser vista de manera más simple al realizar el cambio de variable $x = \frac{q^2}{2\alpha_j^2}$ en las Ecs. (4.21)- (4.22) y sustituyendo en la Ec. (4.12), resulta:

$$S_{e,j}(v) = \frac{2e^4 Z_1^2}{m_e v^2} \sum_{m>m_0} \int_{x_{min,j}}^{x_{max,j}} \frac{1}{(m_j - 1)!} (x)^{m_j-1} e^{-x} \left(\frac{\alpha_j^2}{q} dx \right) \frac{1}{q^2} \quad (4.30)$$

ó bien

$$S_{e,j}(v) = \frac{2e^4 Z_1^2}{m_e v^2} \sum_{m>m_0} \frac{1}{(m_j - 1)!} \frac{1}{2^{3/2} \alpha_j} \int_{x_{min,j}}^{x_{max,j}} e^{-x} x^{m_j-3/2} dx. \quad (4.31)$$

Ésta última expresión se puede reescribir como [38]:

$$L_j(v) = \sum_{m_j} \frac{\Gamma(m_j - 1, x_{min}) - \Gamma(m_j - 1, x_{max})}{(m_j - 1)!}, \quad (4.32)$$

donde $\Gamma(x, a)$ es la función Gamma incompleta [34]. Los límites de la Ec. (4.32) siguen dados por la Ec. (4.25), esto es:

$$x_{min}^{max}(v) = \frac{M_1^2 v^2}{2m_e \hbar \omega_{0i}} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{2\hbar\omega_{0i} \nu_i}{M_1 v^2}} \right).$$

Así pues, encontramos una expresión más sencilla para el número de frenamiento.

Además, se puede ver que toda la información física está contenida en la frecuencia angular ω_{0i} .

Sabiendo esto último, y tomando en consideración el hecho de que la energía media de excitación es proporcional a la frecuencia angular de los electrones, esto es, la Ec. (4.29), y que la energía cinética del proyectil viene dada por $E_p = \frac{1}{2}M_1v^2$, se llega a:

$$L_j(v) = \frac{1}{2} \sum_{\nu=1}^{[E_p/I_0]} \frac{\Gamma(\nu - 1, x_{min}) - \Gamma(\nu - 1, x_{max})}{(m_j - 1)!}, \quad (4.33)$$

y los límites son

$$x_{min}^{max} = \frac{M_1 E_p}{m_e I_{0i}} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{I_{0i}}{E_p} \nu} \right)^2, \quad (4.34)$$

Así, la Ec. (4.23) con L_i dado por la Ec. (4.33), proporciona una expresión analítica de forma cerrada para $S_{e,i}$ dentro de la primera aproximación de Born.

Hasta ahora, hemos considerado el proyectil como una partícula sin estructura, de carga $Z_p e$ durante toda la secuencia de colisiones, es decir, con carga fija. Esto sólo es válido para el caso en que velocidades del proyectil son mucho más grandes que las velocidades orbitales de los electrones del blanco. Durante la secuencia de colisiones que sufre el proyectil, su velocidad disminuye, con lo cual aumenta la probabilidad de captura de electrones. La carga del proyectil es una cantidad fluctuante y su distribución está determinada por el proceso de pérdida y captura de electrones. Por lo general se establece un equilibrio dinámico entre pérdida y captura de electrones, lo que hace posible la introducción de una carga característica del proyectil $Z^* e$ conocido como carga efectiva, para la cual $Z^* e = Z_e - q$, donde q es la carga electrónica. En el caso de protones penetrando a través de materia se pueden considerar como cargas puntuales, suponiendo que su velocidad orbital es más grande que la velocidad orbital v_e de los electrones. A partir de esta suposición, los iones de hidrógeno tienen carga efectiva igual a uno. [39].

4.2. Escalamiento universal de la sección eficaz dentro del modelo OA

De las Ecs. (4.23), (4.33)-(4.34), se puede observar que al hacer el cambio de variable $y = E_p/I_0$, se obtiene una expresión universal dentro de la primera aproximación de Born, que solo depende de las propiedades del blanco. Así,

$$\frac{m_e I_{0i}}{4\pi e^4 M_1 Z_1^2} S_{e,i}(v) = f(y) \quad (4.35)$$

donde

$$f(y) = \sum_{\nu=1}^{[y]} \frac{\Gamma(\nu - 1, x_{min}(y)) - \Gamma(\nu - 1, x_{max}(y))}{y(\nu - 1)!} \quad (4.36)$$

y los límites resultan

$$x_{min}^{max}(y) = \frac{M_1}{m_e} y \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{\nu}{y}} \right)^2. \quad (4.37)$$

tal que el lado derecho de la Ec. (4.36) depende solamente de la masa del proyectil, la energía de excitación media del blanco y la carga del blanco.

En la Fig. 4.1 se muestra la evaluación numérica de la Ec. (4.36) para $M_1 = m_p$, la masa del protón.

Así, conociendo la energía de excitación media de cada orbital I_{0i} , se puede obtener la contribución del i -ésimo electrón a la sección eficaz molecular. Aunque la Ec. (5.4) está expresada en términos de la función gama incompleta, se puede obtener una expresión analítica basada en resultados previos [40]. La idea es utilizar esta expresión analítica para calcular la sección eficaz, como lo fuera en el modelo de Bohr, para ajustar nuestra expresión del modelo HO. La expresión analítica es de la forma:

$$f(y) = \frac{\ln \left(1 + \left(\frac{4m_e}{M_1} y \right)^2 \right)}{c + y} \quad (4.38)$$

donde $c = 1145.23$ con un error de 1% respecto a la evaluación numérica de la Ec. (4.36) para $y > 800$ que es la región de validez de la primera aproximación

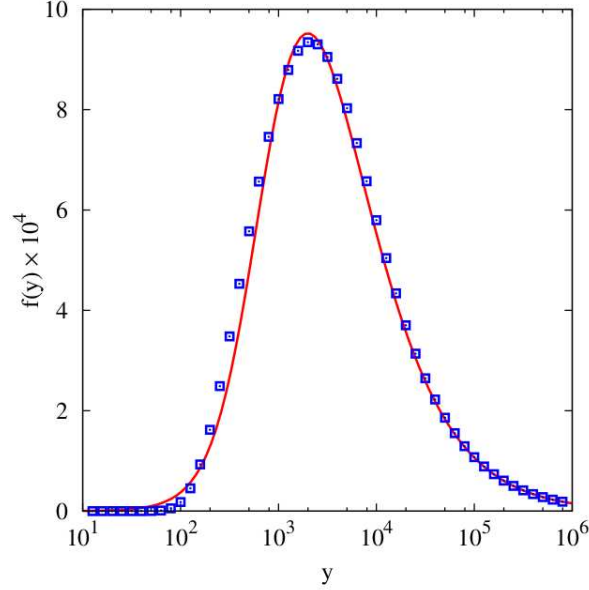


Figura 4.1: Ley de escalamiento universal (marcados con cuadrados abiertos) y su comparación con el ajuste analítico de la Ec. (4.38) (línea sólida).

de Born. Para valores grandes de y , se reduce al resultado de Bethe, Eq. (3.88), mientras que para valores pequeños de y , describe el compartamiento del modelo de OA. En la Fig. 4.1 se muestra un ajuste analítico (línea sólida) y se compara con el resultado exacto del OA, mostrando un excelente acuerdo para la region de validez dentro de la primera aproximación de Born. Como consecuencia, se puede notar que el máximo de S_e está dado en $y_{max} = 2000$, de tal modo que la energía máxima $E_{p_{max}} = I_{0i}y_{max} = 2000I_{0i}$, para el caso de protones como proyectiles.

4.3. Conclusiones

En éste capítulo se presentó una revisión del modelo de Bethe, pero ahora dentro del enfoque del modelo del electrón independiente y la aproximación del oscilador armónico. Cabe mencionar que todo este tratamiento se ha llevado a cabo bajo la suposición de que los proyectiles no tienen estructura electrónica. Por otro lado, se mostró que toda la información física está contenida en la frecuencia angular ω_{0i} , y

que ésta frecuencia tiene una relación estrecha con la energía media de excitación. Además, se derivó una expresión universal para el la sección eficaz de frenamiento electrónico.

Para implementar el enfoque de oscilador armónico en el cálculo de la sección eficaz molecular, se necesita una descripción semejante a la del OA que forme una base similar, i.e., funciones de onda gaussianas. Dentro de los modelos de Química Cuántica, el modelo de Orbitales Gaussianos Esférico Flotante (FSGO) [21], es el candidato ideal para formar esta base y poder obtener una buena representación de las propiedades moleculares, entre ellas, la frecuencia angular ω_{0i} . Esto se discutirá en el siguiente capítulo.

Capítulo 5

Modelo de Orbitales Esféricos Gaussianos Flotantes

Entre finales de 1960 e inicios de 1970, A. A. Frost junto con varios colaboradores desarrolló un modelo que ha abierto puertas en el campo de la química cuántica: los orbitales esféricos gaussianos flotantes o FSGO por sus siglas en inglés (**F**loating **S**pherical **G**aussian **O**rbital) [21, 41–47].

5.1. Descripción del método de Frost para FSGO

Considere un sistema con un número par de electrones, $2n$, ocupando n orbitales localizados, representados por la función Ψ_i , con $i = 1, 2, \dots, n$, , esto es con el fin de que el método converja a la representación enlace-valencia. Este modelo sólo permite considerar sistemas de capa cerrada. Dichos orbitales pueden ser clasificados como orbital de capa interna o carozo (C), orbital de enlace (B) y orbital de pares solitarios (LP). Cada orbital se encuentra definido por una función FSGO dada por

$$\Psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = \left(\frac{2}{\pi \rho_i^2} \right)^{3/4} e^{-(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)^2 / \rho_i^2} \quad (5.1)$$

donde ρ_i es el ancho de la gaussiana que describe al i -ésimo orbital y \mathbf{R}_i es la variable que describe la posición del centro de la gaussiana. El modelo se basa en el uso de un método variacional para minimizar la energía, con el fin de determinar los parámetros

de los orbitales que sea óptima.

Cabe mencionar que los orbitales FSGO no son los únicos que tienen una base similar a la del OA. La base de los orbitales atómicos gaussianos (OAG) es también una base que cumple con el requisito. El determinar cual de estas dos bases se debe utilizar no es tarea simple, ya que cada tipo de base posee características que podrían ser ventajosas, dependiendo de la molécula que se considere estudiar. Christoffersen *et al.* [16] llevaron a cabo un estudio entre los orbitales FSGO y OAG, llegando a la conclusión de que las características introducidas por FSGO son tal vez de mayor importancia que las obtenidas a través de la descripción de orbitales atómicos s y p .

Una de las ventajas que tiene el modelo de Frost es que permite visualizar los orbitales de la molécula mediante esferas. Esto se debe a que la ecuación (5.1) representa el radio de una esfera que contiene alrededor del 74 % de la densidad de carga electrónica. Es por eso que el ancho de la gaussiana, ρ_i , a menudo se suele llamar radio orbital, En base a esto, la molécula se puede presentar como un conjunto de esferas localizadas que representa a los enlaces, carozos y pares solitarios.

Como ejemplo, consideremos a la molécula de agua, H_2O (ver Fig. 5.1). La molécula está compuesta por dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno; el hidrógeno consta de un electrón en la capa K mientras que el oxígeno se compone de ocho electrones, dos en la capa K y seis en la capa L, donde estos últimos son los llamados electrones de valencia los cuales se enlazarán con los electrones de cada átomo de hidrógeno para formar un enlace covalente. Así, representado este enlace como una concentración de carga mediante un orbital FSGO en cual llamaremos orbital de enlace (B) O-H, tendremos dos de estos, mientras que el orbital 1s, capa K del oxígeno con sus dos electrones, se representará por otro orbital FSGO, en este caso, un carozo (C). Sin embargo, restan cuatro electrones de valencia del oxígeno. Estos formarán los llamados orbitales de par solitario (LP), y tendremos dos de estos. Así, en total tendremos cinco orbitales, lo que concuerda con la teoría de FSGO.

Así como el agua, moléculas diatómicas, pequeñas y ciertos hidrocarburos han sido estudiados dentro de éste modelo y los valores óptimos de los parámetros $\{\rho_i, \mathbf{R}_i\}$ se encuentran en la literatura, principalmente en los trabajos de A. Frost [41, 43, 45]. En la Fig. 5.1 se muestran también la descomposición de los orbitales para las moléculas de nitrógeno y metano.

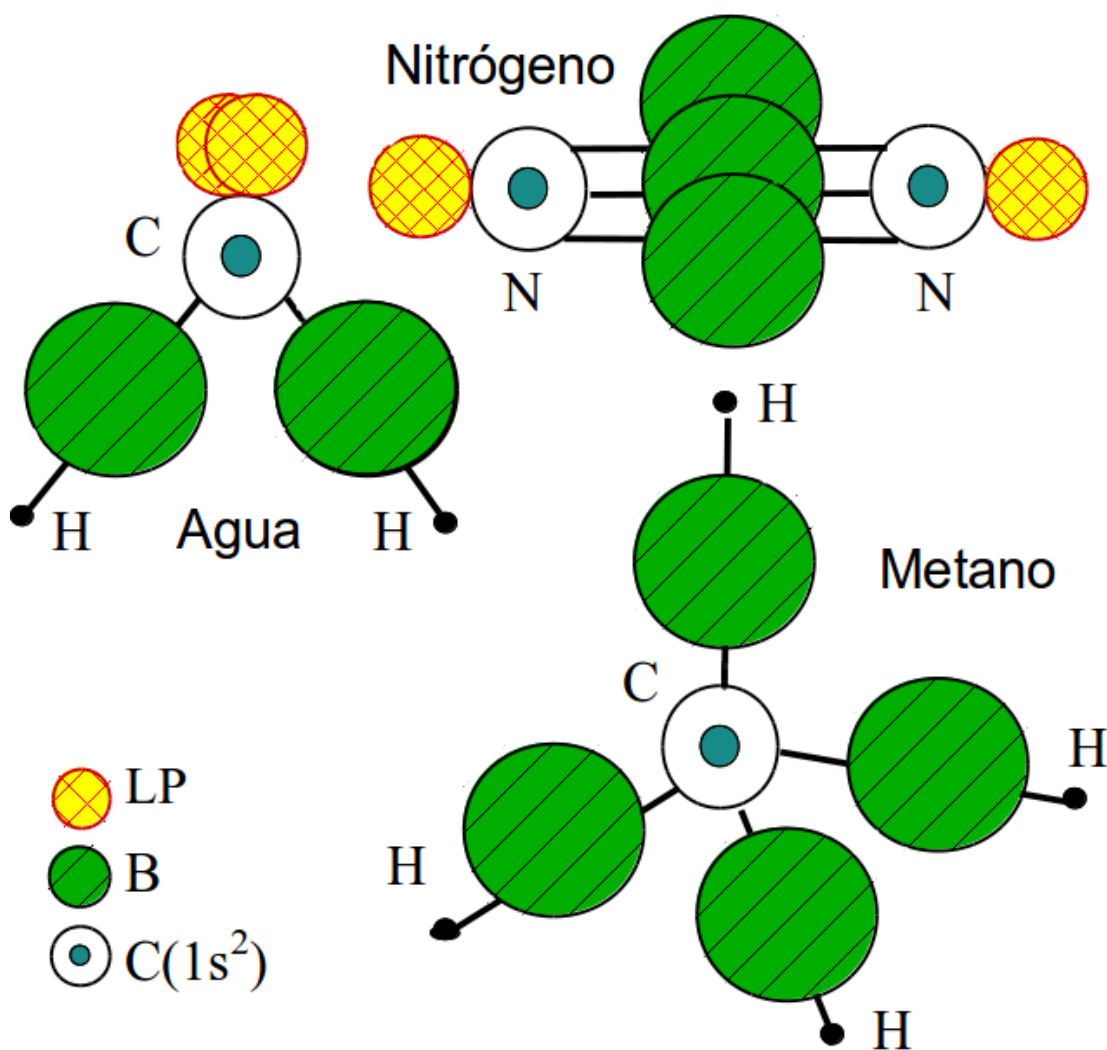


Figura 5.1: Representación esquemática de los orbitales gaussianos esféricos flotantes (FSGO) para las moléculas de agua, nitrógeno y metano. No se deben confundir a los átomos de carbono (C) con los orbitales tipo carozo [$C(1s_2)$]. Ver texto para discusión.

Sin embargo, cuando Frost formuló el modelo de los orbitales, medía \mathbf{R} a partir de un origen escogido ya sea en el centro de simetría de la molécula o en cualquier otra posición dentro de la molécula, por ejemplo, en un núcleo, si esta no es simétrica. Para moléculas extendidas es conveniente dividir las en grupos moleculares o fragmentos. Un fragmento molecular corresponderá a ciertos grupos funcionales identificables en la estructura de la molécula y ubicados en la región centrada en un núcleo de un átomo pesado donde el carozo y los otros orbitales se “compactan” juntos.

La teoría de fragmentos será tocado más adelante, pero cabe mencionar que experimentalmente, existe una fuerte evidencia que respalda el uso de fragmentos moleculares en el análisis de la sección eficaz como los son los experimentos de Kreutz *et al.* [14] y Thwaites *et al.* [15].

Del análisis anterior se puede hacer el siguiente resumen:

- Los orbitales FSGO son adecuados para la representación de los enlaces de las moléculas.
- Podemos utilizar una gaussiana para representar el orbital.
- Y por último, como veremos más adelante, son ideales para el tratamiento de la pérdida de energía.

Por otra parte, dada la posibilidad de tratar la estructura molecular en el esquema de los orbitales FSGO, mediante fragmentos moleculares, podemos escribir a la sección de frenamiento como:

$$S_e = \sum_f S_{e,f} \quad (5.2)$$

donde la suma es sobre los fragmentos y

$$S_{e,f} = \sum_{e,f} S_{e,f}(C) + \sum_{e,f} S_{e,f}(B) + \sum_{e,f} S_{e,f}(LP) \quad (5.3)$$

lo cual es consistente con el método de carozo y enlaces propuesto por varios autores [11], i.e.,

$$S_e(\text{molécula}) = S_e(C) + S_e(B) + S_e(LP) \quad (5.4)$$

Así, se evalúa la contribución de cada fragmento molecular y luego se suma sobre los fragmentos de la molécula para obtener la contribución total de S_e [14].

5.2. Modelo OA-FSGO

En base a lo anterior, vemos que el modelo es extremadamente amigable en el sentido de que, aún sin conocer los valores óptimos de los parámetros $\{\rho_i, \mathbf{R}_i\}$, permite la descomposición de orbitales de cualquier molécula que cumpla los criterios del modelo. Para ilustrar esta idea, en la Fig. 5.2 se presenta una representación gráfica de la adenina, la cual es una de las cuatro nucleobases que forman el ADN. Dicha molécula no ha sido estudiada dentro del modelo de FSGO y por lo tanto, valores de los parámetros $\{\rho_i, \mathbf{R}_i\}$ son desconocidos. Sin embargo, siguiendo la regla del modelo FSGO, la molécula cuanta con un número par de electrones (70 electrones) lo cual permite describirla por medio de orbitales carozo, de enlace y par solitario.

Por otro lado, otra de las ventajas del modelo de FSGO es que proporciona fácilmente un valor para la frecuencia angular ω_{0i} del modelo del oscilador armónico.

Partiendo de la función de onda del estado fundamental del oscilador armónico tridimensional cuya ecuación es

$$\psi_0(r) = \left(\frac{m\omega_0}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega_0}{2\hbar}r^2}. \quad (5.5)$$

se puede ver que existe una similitud entre esta ecuación y la función de onda de los orbitales FSGO. Comparando los términos de la parte exponencial de la ecuación (5.5) con la ecuación (5.1) se encuentra que

$$\frac{\alpha_i^2}{2} = \frac{m\omega_{0i}}{2\hbar} = \frac{1}{\rho_i^2}. \quad (5.6)$$

Sin embargo, del modelo del oscilador armónico se llegó a una expresión que relaciona la energía media de excitación con la frecuencia angular del electrón, Ec. (4.29)

$$I_{0i} = \hbar\omega_{0i}.$$

entonces, la energía de excitación media queda definida en función del radio del orbital gaussiano de la forma

$$I_{0i} = \frac{2\hbar^2}{m_e\rho_i^2}. \quad (5.7)$$

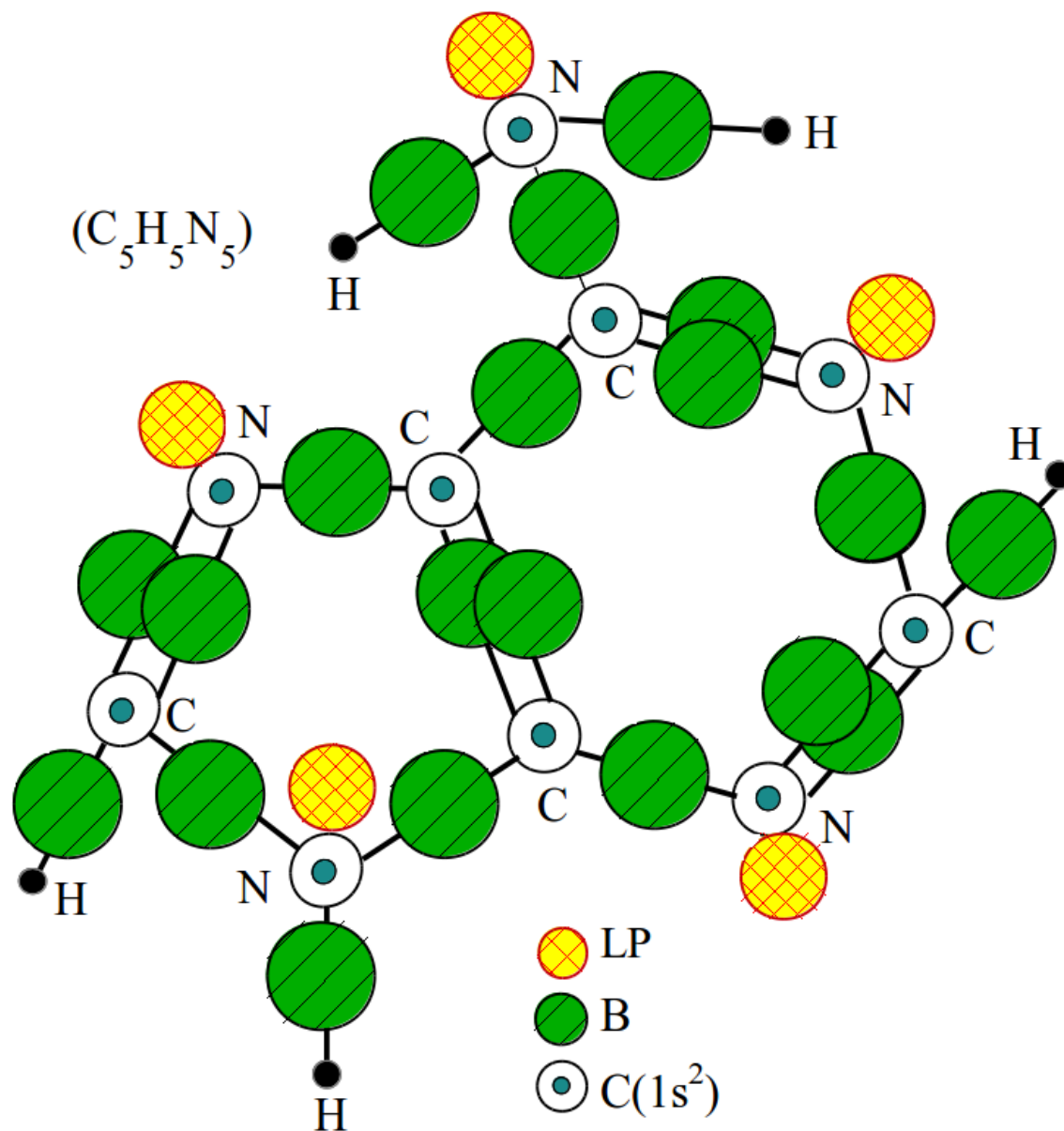


Figura 5.2: Representación gráfica de los orbitales FSGO para la nucleobase adenina ($C_5H_5N_5$).

De la ecuación anterior se puede ver que mientras más apretado se encuentre el electrón al átomo, mayor será su energía de excitación media. El hecho de que la energía de excitación media, I_{0i} , sea inversamente proporcional al cuadrado del radio del orbital confirma un resultado similar obtenido para electrones dentro del modelo de Jellium [48]. En el siguiente capítulo se discutirán las consecuencias de estos resultados.

5.3. Conclusiones

En este capítulo se presentó el modelo de orbitales moleculares FSGO, el cual resulta ser una excelente base para el desarrollo del modelo de Bethe dentro del enfoque del oscilador armónico (OA), mostrando que cualquier molécula con un número par de electrones, puede ser descrita mediante cualquiera de los tres tipos de orbitales. Además, con los resultados previos del Capítulo 4, no sólo se obtuvo un tipo de regla de suma para orbitales tipo carozo, enlace y par solitario, sino que además, se obtuvo una expresión que relaciona el ancho de la gaussiana, i.e., el radio orbital, con la energía media de excitación, y por lo tanto, con la sección eficaz electrónica.

Capítulo 6

Resultados

6.1. Energía media de excitación

En la Tabla 6.1 se presentan los valores de los radios orbitales, ρ_i , para diferentes moléculas reportadas en la literatura [20, 21, 45, 49], así como sus respectivas energías medias de excitación, acorde con la teoría presentada previamente.

La Ec. (4.29) establece que la energía media de excitación es inversamente proporcional al cuadrado del ancho de la gaussiana por lo que es fácil inferir que cuando dicho ancho sea pequeño (usualmente atribuido a los orbitales tipo carozo) la energía media de excitación será muy grande, lo cual tiene sentido, ya que es más difícil excitar los electrones de las capas internas de los átomos. Por otro lado, para orbitales del tipo par solitario o enlace en donde los ρ_i son mayores a 1 bohr, se observa que la energía de excitación media es pequeña, por lo que la contribución dominante en la sección eficaz viene de los electrones de las capas exteriores, pero cuando la energía del proyectil se incrementa, la contribución de las capas internas se vuelve más importante ya que representa el 15% de la pérdida total de energía [13]. En la misma Tabla se presentan para comparación, las energías medias de excitación que han sido obtenidas mediante diferentes métodos que vale la pena mencionar.

El grupo de Oddershede y Sabin (OS) de Dinamarca [10, 11] ha tratado las correcciones de capa y la energía media de excitación utilizando el método de propagador en Química Cuántica para obtener el espectro de excitación de moléculas que contienen los enlaces C–H, C–C, C=C, O–H, C–O y C=O. Una vez que I_0 ha sido

Tabla 6.1: Valores de las energías medias de excitación I_{0i} calculados en este trabajo dentro del enfoque de OA-FSGO para diferentes orbitales carozo, enlace y par solitario de varias moléculas. También se presentan los correspondientes valores de resultados teóricos calculados con la aproximación LPA [20] (I_{0i}^{LPA}) y los presentados por el trabajo de Oddershede-Sabin [11] (I_{0i}^{OS}). Todas las energías están dadas en eV y los valores de los radios en bohr.

Molécula	Orbital	ρ_i	I_{0i}	I_{0i}^{LPA}	I_{0i}^{OS}
H ₂	H-H	1.772	17.33	19.47	-
O ₂	O	0.240	944.44	390.62	729.41
	LP(O)	1.271	33.765	32.05	-
	O=O	1.264	34.049	45.71	-
N ₂	N	0.277	708.98	315.03	590.00
	LP(N)	1.489	24.576	25.28	-
	N≡N	1.449	25.909	45.61	-
H ₂ O	LP(O)	1.331	30.707	29.91	-
	O-H	1.308	31.796	30.70	40.68
CH ₄	C	0.328	505.65	244.49	-
	C-H	1.694	18.957	20.83	21.20
C ₂ H ₄	C-H	1.642	20.176	21.83	-
	C=C	1.704	16.902	27.03	27.93
C ₃ H ₆	C1-H	1.649	20.005	21.69	-
	C1=C2	1.796	16.864	26.99	-
	C2-H	1.645	20.103	21.77	-
	C3-H	1.688	19.092	20.94	-
	C2-C3	1.620	20.728	22.27	-
C ₂ H ₂	C-H	1.581	21.763	23.10	-
	C≡C	1.781	17.158	33.47	-
CO	LP(C)	1.489	29.586	-	-
	C≡O	1.344	29.937	-	-
	LP(O)	1.358	29.498	-	-
CH ₃ OH	LP(O)	1.358	29.498	-	-
	C-O	1.340	30.296	-	-

obtenida, utilizan la teoría cinética (KT) [23] para reportar las secciones eficaces. Por otro lado, Tan *et al.* [12] y Abril *et al.* [13] han utilizado la teoría de Lindhard [30, 31] para el estudio de biomoléculas encontrando un buen acuerdo con otros tratamientos similares siempre y cuando se utilice la función óptica de pérdida de

energía apropiada. La suposición detrás de la teoría de Lindhard es que el proyectil al penetrar en el medio, es frenado por un campo eléctrico generado por la polarización inducida por el proyectil en el material. Finalmente, el enfoque de Aproximación de Plasma Local por orbitales es una variación del modelo de Lindhard y Shcarff [30], El modelo permite evaluar exclusivamente el espectro de las tensiones de oscilador a partir de la distribución de carga del estado base. Se considera que el átomo o molécula está formado por pequeños volúmenes que responden independientemente a un campo eléctrico externo uniforme de la misma manera que un gas de electrones libres.

Los valores de los orbitales tipo carozo presentados en la Tabla 6.1 se presentan una vez, ya que son los mismos para las diferentes moléculas [41]. Se puede ver también que los valores de energía media de excitación obtenidos con el modelo OA-FSGO son mucho mayores que aquellos reportados por el enfoque de LPA por casi un factor de dos. Esta diferencia puede ser atribuida a la dependencia de I_{0i} como función de ρ_i para los modelos OA-FSGO y LPA. Mientras que el modelo OA tiene una dependencia del tipo ρ_i^{-2} , en la aproximación LPA es de la forma $\rho_i^{-3/2}$ [20]. Sin embargo, en la Tabla 6.1 se puede apreciar que los valores de los orbitales de enlace y par solitario se encuentran en buen acuerdo con los reportados con el método LPA [20].

Por otro lado, de la misma Tabla 6.1 se puede ver que los valores mostrados en este trabajo para un mismo tipo de orbital cambian ligeramente dependiendo de la molécula a la que pertenecen (efectos de entorno); se encontró que dicha diferencia es de menos de un 5%. Para ilustrar esta idea, en la Fig. 6.1 se muestra las curvas de sección eficaz del orbital de enlace C-H para los hidrocarburos presentes en la Tabla 6.1 (etileno, metano, acetileno y propileno), así como la curva C-H_{prom.}, la cual está dada por un promedio hecho sobre todos los valores de las energías medias de excitación para el orbital C-H. Como se puede apreciar, la diferencia es más acentuada en la región del máximo, sin embargo, es la región de altas energías la de nuestro interés ya que es ahí donde radica la validez de nuestro modelo. En ésta región se puede ver que a altas velocidades, todas las curvas de sección eficaz electrónica de los hidrocarburos caen sobre la curva del valor promedio del orbital C-H. Esto nos lleva a postular que, a pesar de pertenecer a diferentes moléculas, un único valor

promedio de I_{0i} para un mismo tipo de orbital (C, B o LP) sirve para diferentes moléculas en la región de altas energías.

En el estudio de biomoléculas es necesario el conocimiento de orbitales que involucren la presencia de nitrógeno y fósforo. Sin embargo, los trabajos teóricos realizados en cuanto al último elemento son escasos, por lo que para los parámetros de los orbitales faltantes hemos hecho uso de la teoría de fragmentos, i.e., reemplazar los valores de los orbitales desconocidos por orbitales de otras moléculas ya estudiadas, formando una especie de molécula "lego".

Como ejemplo, tenemos la molécula de dióxido de carbono la cual presenta enlaces dobles entre el carbono y los dos átomos de oxígeno (enlaces C=O), pero no se encontraron valores de ρ_i para este orbital de enlace en la literatura. Sin embargo, en la Tabla 6.1 se dan los valores para los enlaces C–O y C≡O pertenecientes a las moléculas de metanol y monóxido de carbono, respectivamente. Motivados por la ligera diferencia en los ρ_i para un mismo orbital, surge la pregunta si la diferencia entre enlaces sencillos, dobles y triples de mismos elementos se comportará de la misma forma. Para contestar esta pregunta, se sustituyó el valor del orbital faltante (C=O) por los valores de enlaces del tipo C–O y C≡O, los cuales se muestran en la Fig. 6.2. Como se puede ver, ambas curvas son muy similares y se acercan de buena manera a los datos experimentales previamente reportados, lo que nos indica que a pesar de sólo conocer la estructura química de la molécula, es posible calcular la sección eficaz, sustituyendo los orbitales faltantes por datos ya conocidos.

En los nucleótidos, cadenas compuestas por bases nitrogenadas más un grupo de fosfato y azúcares, es necesario conocer los radios ρ_i de los enlaces P=O y P–O, pero a la fecha no hay trabajos hechos con estos enlaces. No obstante, siguiendo con el espíritu del trabajo y de los resultados vistos con el CO₂, se realizó un reemplazo de los orbitales P=O por uno C=O y para un P–O, del tipo C–O.

Dado que la diferencia entre los valores de un mismo orbital es mínima, proponemos valores promedios de los radios ρ_i y las energías medias de excitación para generar la sección eficaz por orbital S_{ei} de cualquier molécula que involucre estos enlaces. En la Tabla 6.2 se presentan los valores promedios, donde se puede notar que en orbital de enlace O–H y el orbital de par solitario LP(O) tienen los radios (ρ_i) más pequeños y por lo tanto las I_{0i} más grandes, mientras que los orbitales de

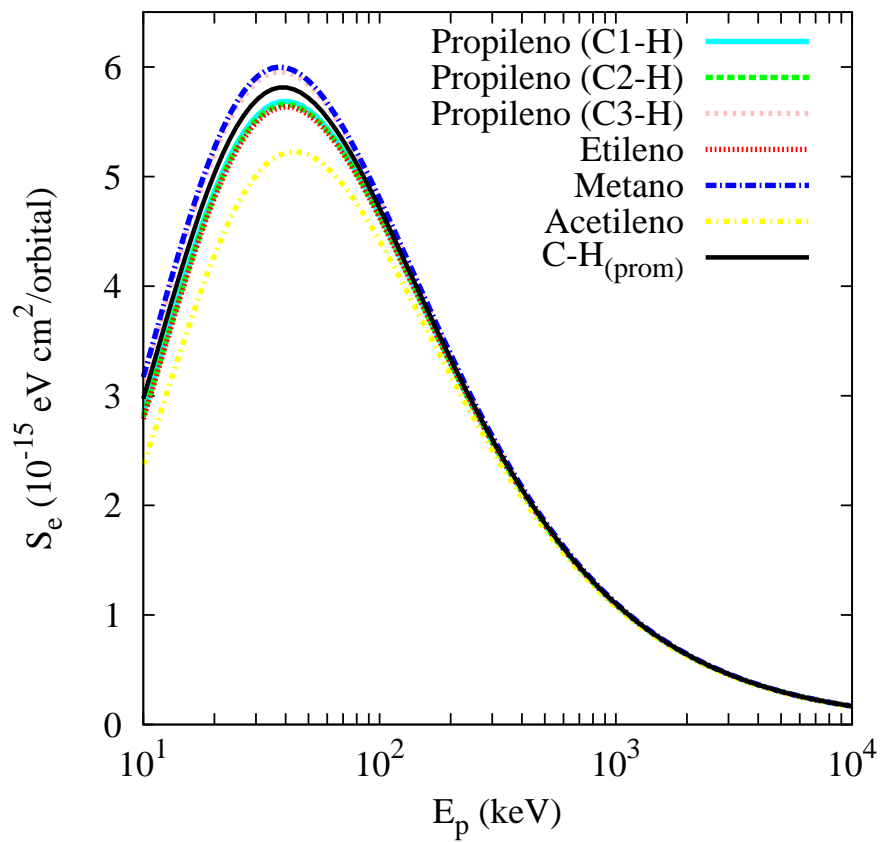


Figura 6.1: Sección eficaz electrónica (S_e) de protones colisionando con el orbital de enlace C-H para diferentes hidrocarburos: propileno, etileno, metano y acetileno. En la misma gráfica se presenta la curva de S_e asociada al valor promedio del enlace C-H que se propone en este trabajo. Ver texto para más detalle.

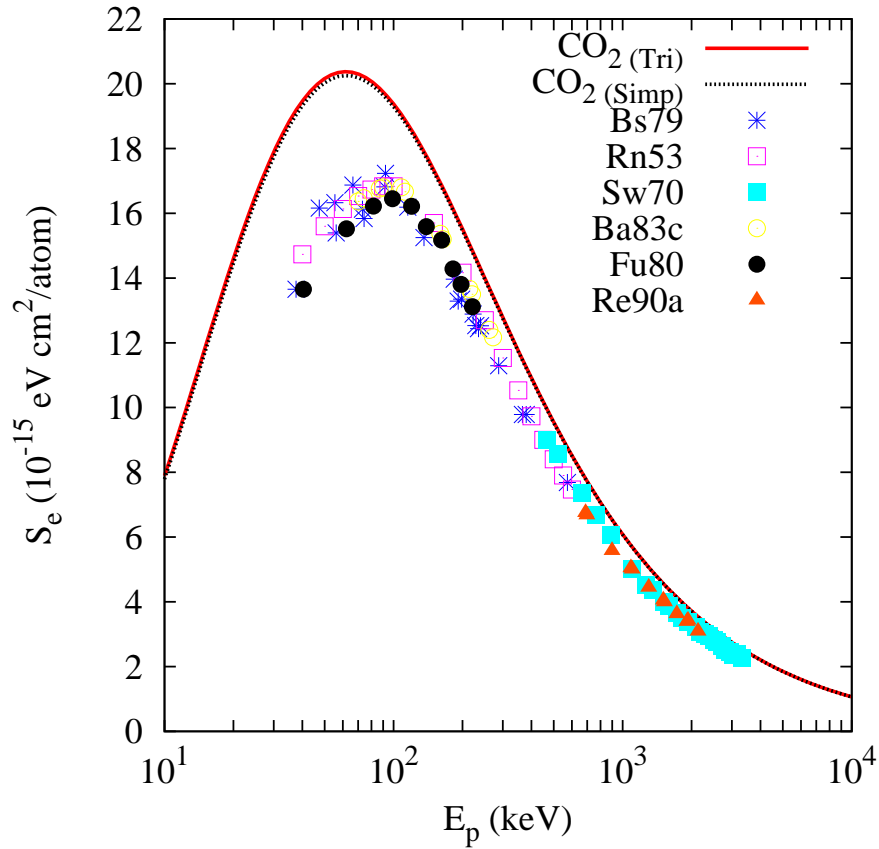


Figura 6.2: S_e de protones colisionando con CO_2 . El orbital de enlace $\text{C}=\text{O}$ fue sustituido por un enlace triple (Tri) -línea sólida roja- y por un enlace simple (Simp) -línea punteada negra-. Los puntos son datos experimentales adaptados de la compilación de H. Paul [50]: Bs79 [51], Rn53 [52], Sw70 [53], Ba83c [54], Fu80 [55], Re90a [56].

enlace P-H y C=C tienen los ρ_i más grandes y por ende, las I_{0i} más pequeña. Como consecuencia de esto, mientras más grande sea la energía media de excitación, menor será su contribución a la sección S_{ei} , con el máximo de la curva desplazado a mayores energías del proyectil.

Tabla 6.2: Valores promedio sugeridos para ρ_i e I_{0i} agrupados en orden ascendente con respecto a los valores de la energía media de excitación. Las unidades son bohr para ρ_i y eV para I_{0i} .

Orbital	ρ_i	I_{0k}	Orbital	ρ_i	I_{0k}
P-H	1.948	14.34	C=O	1.348	29,93
C=C	1.745	16.88	P=O	1.348	29.93
C≡C	1.781	17.15	C≡O	1.348	29.93
H-H	1.772	17.83	C-0	1.340	30.29
C-H	1.669	19.56	P-O	1.340	30.29
C-C	1.666	19.66	LP(O)	1.329	30.84
N-H	1.554	22.57	O-H	1.324	31.05
N-C	1.554	22.57	O=O	1.264	34.04
N=C	1.554	22.57	$P_L(2s^2)$	0.503	215.87
LP(N)	1.523	23.54	$C(1s^2)$	0.329	505.65
LP(C)	1.489	29.58	$N(1s^2)$	0.277	708.98
N≡N	1.449	25.90	$O(1s^2)$	0.240	944.44
			$P_L(1s^2)$	0.123	3595.74

Utilizando las energías medias de excitación por orbital de la Tabla 6.2, se obtuvieron las energías medias de excitación molecular en base a la regla de suma de la Ec. (4.18), las cuales se muestran en la Tabla 6.3. En todos los casos, los números de ocupación son $n_i = 2$ para cada orbital dado que tenemos capas cerradas. En la misma tabla, se proporcionan los datos de la Ref. [20] obtenidos con el método LPA, y aquellos con OS [11], así como valores reportados de ajustes experimentales. Nuestros resultados están en buen acuerdo con las energías medias de excitación propuestas por el método LPA [20], pero por debajo de los valores recomendados por NIST [57]. Nótese que el valor de I_0 en promedio oscila entre 30 y 80 eV para estas moléculas. Así, de acuerdo a nuestro modelo OA, el máximo de la sección deberá de estar alrededor de $E_p^{max} = 60$ a 160 keV, con un valor promedio alrededor de 100 keV. Esto está en completo acuerdo con los resultados previos en esta materia [58].

Tabla 6.3: Energía media de excitación total I_0 calculada mediante los valores reportados en la Tabla 6.1. Se muestran también los respectivos valores teóricos y ajustes experimentales ya reportados: a [20], b [11], c [10], d [59], e [12], f [10] y g [57].

Molécula	I_0	I_0^{aju}	Otros valores de I_0			
H ₂	17.33	-	19.47 ^a	-	19.20 ^d	19.26 ^f
O ₂	74.36	52.87	65.44 ^a	-	96.50 ^d	95.02 ^f
N ₂	65.88	-	66.93 ^a	-	83.00 ^d	81.84 ^f
H ₂ O	61.31	42.07	50.53 ^a	40.68 ^b	72.00 ^d	72.46 ^f
CH ₄	37.49	32.23	34.09 ^a	21.20 ^b	42.50 ^d	-
C ₂ H ₂	46.82	33.42	48.27 ^a	53.13 ^b	57.80 ^d	-
C ₂ H ₄	42.52	32.22	42.13 ^a	27.93 ^b	51.30 ^d	49.93 ^f
C ₃ H ₆	42.23	-	40.97 ^a	-	-	50.05 ^f
Adenina	56.23	-	-	69.06 ^c	73.90 ^e	71.40 ^g
Guanina	58.37	-	-	71.58 ^c	78.25 ^e	75.00 ^g
Citosina	57.19	-	-	69.60 ^c	73.22 ^e	74.60 ^g
Timina	57.44	-	-	70.00 ^c	74.09 ^e	76.10 ^g
Uracilo	59.91	-	-	73.13 ^c	76.77 ^e	-
ADN	62.68	-	-	-	86.74 ^e	81.05 ^g

6.2. Sección eficaz

Para analizar las consecuencias del modelo OA, debemos comenzar con una discusión acerca del estudio de algunas contribuciones moleculares orbitales para S_e .

6.2.1. Contribución de los enlaces moleculares

En la Fig. 6.3 se muestra la contribución molecular de enlace para S_e , de protones colisionando con los enlaces C-H, C-C, C=C, C≡C, como se obtienen de la Ecs. (4.35)-(4.38), así como de los datos experimentales de Reynolds [52] y Park y Zimmerman [60]. Para obtener las contribuciones de enlace experimental, seguimos el procedimiento de Belkova *et al.* [18, 19], i.e.,

- $S_e(\text{C-H}) = S_e(\text{CH}_4)/4$,
- $S_e(\text{C-C}) = S_e(\text{C}_2\text{H}_6) - 6S_e(\text{C-H})$,
- $S_e(\text{C=C}) = S_e(\text{C}_2\text{H}_4) - 4S_e(\text{C-H})$, y

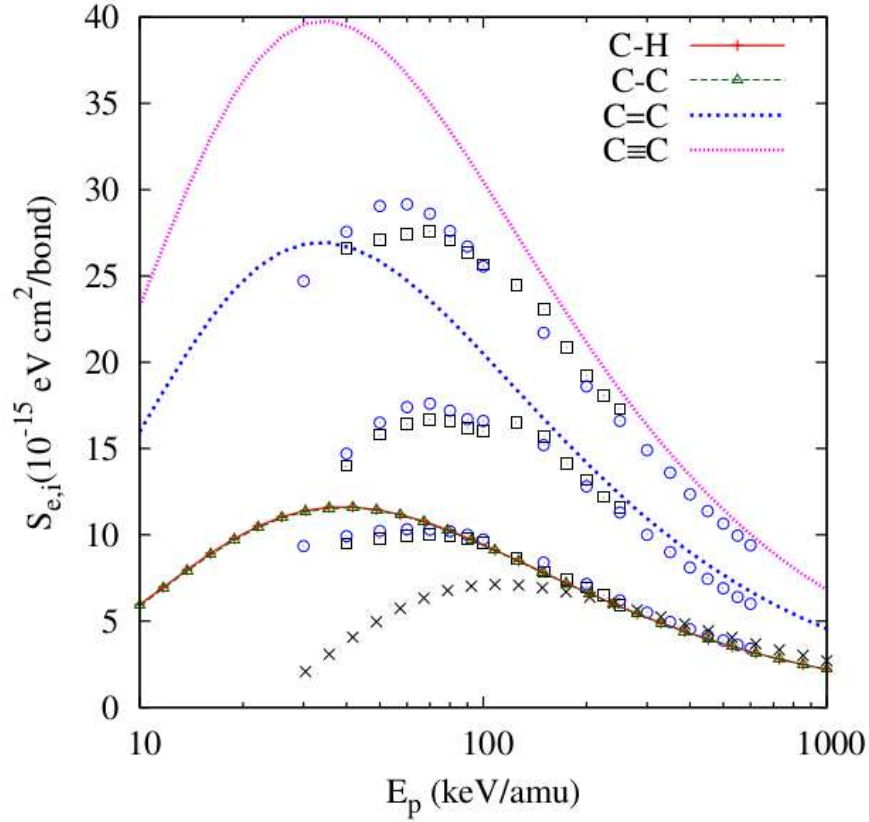


Figura 6.3: S_e de protones colisionando con diferentes enlaces: C-H, C-C, C=C y C \equiv C. Los valores son los presentados de la Tabla 6.2 Los símbolos son datos experimentales reportados por Reynolds et al. [52] y Park and Zimmerman [60].

- $S_e(\text{C}\equiv\text{C}) = S_e(\text{C}_2\text{H}_2) - 2S_e(\text{C}-\text{H})$.

Nótese que las contribuciones del carozo del átomo de carbono, así como el orbital par solitario, son despreciadas dentro de ésta aproximación en los datos experimentales. El acuerdo a altas energías es considerablemente bueno. Las contribuciones teóricas calculadas con el modelo OA-FSGO para los orbitales de enlace C–H y C–C son casi idénticas sobre todo en la región de altas energías. Esto es debido al valor cercano de sus radios i.e, una energía media de excitación similar como se observa en las Tablas 6.1 y 6.2.

Experimentalmente, las contribuciones difieren para energías del proyectil menores a 200 keV. También, se observa que el máximo teórico en éste trabajo para S_e está en una región de energía del proyectil menor al máximo reportado experimentalmente. La razón es la suposición de carga fija del proyectil en nuestro modelo. Un enfoque de carga efectiva del proyectil podría ser una manera de obtener mejores acuerdos con los experimentos. Sin embargo, dado que el modelo se espera que trabaje mejor en la región de validez de la primera aproximación de Born [26], no se realizará un análisis de la carga efectiva.

En la Fig. 6.3, se puede ver que aún en esta aproximación, $S_e(\text{C}=\text{C}) \neq 3S_e(\text{C}-\text{C})$ y $S_e(\text{C}\equiv\text{C}) \neq 3S_e(\text{C}-\text{C})$. debido a la diferencia en la distribución electrónica en los orbitales de en enlace C-C, C=C y C≡C.

Así, no es posible deducir las contribuciones de enlace de una regla atómica de suma tipo Bragg a partir de datos experimentales moleculares de secciones eficaces. Una información más detallada de las contribuciones moleculares de estructura es necesaria.

6.2.2. Moléculas pequeñas e hidrocarburos

En la Fig. 6.4 se presentan los resultados de la sección eficaz molecular de protones colisionando con H₂, O₂, H₂O y N₂ obtenidas utilizando los valores promedio de I_0 de la Tabla 6.2 para cada enlace molecular. Comparamos nuestros resultados con los datos experimentales de las referencias adaptadas de la compilación de Helmut Paul [50]. En la misma figura se presentan también las curvas obtenidas con el programa SRIM [61], las cuales también se encuentran dentro de la compilación de datos de H. Paul. Las curvas y puntos para el nitrógeno han sido desplazadas 5 unidades en el eje y para tener una mejor apreciación de los resultados.

Para energías mayores al máximo de S_e tenemos un buen acuerdo cuando se comparan con los datos experimentales, así como un acuerdo en el máximo de S_e , a pesar de la suposición de carga fija del proyectil. También a altas energías, el acuerdo con los valores del SRIM es bastante aceptable. Sin embargo, se debe mencionar que el programa SRIM ofrece un ajuste a la curva de los datos experimentales, mientras que en nuestro caso, las curvas presentadas son en base al modelo OA-FSGO, por lo tanto, lo que nos interesa es comparar nuestros resultados con los datos experimentales

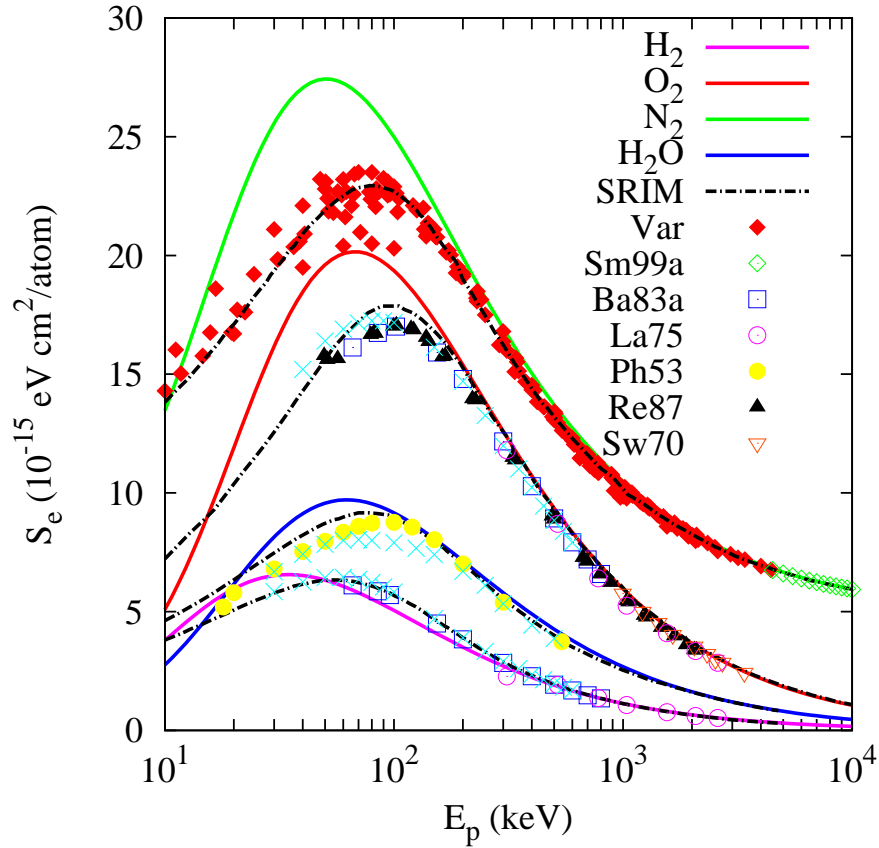


Figura 6.4: S_e de protones colisionando con agua, nitrógeno y oxígeno molecular. Las líneas sólidas representan los resultados obtenidos con el modelo OA-FSGO. Las líneas punteadas son valores obtenidos del código SRIM [61]. Los puntos son datos obtenidos de la compilación de Helmut Paul [50]. Var [51, 55, 56, 62–65], Ba83a [62], Bs79 [51], Re87 [66], Rn53 [52], Ph53 [67], Sw70 [53], La75 [63], Do75 [68], Re90a [56], Sm99 [64].

reportados. Tampoco se debe de perder de vista que los resultados aquí presentados se encuentran dentro de la primera aproximación de Born, i.e., válidos a altas energías. Sin embargo, se muestran las gráficas de las curvas de sección eficaz en el rango de 10^1 a 10^4 keV para demostrar que en nuestro modelo no se presenta la divergencia logarítmica característica de la expresión de Bethe. Los términos de orden superior en la aproximación de Born más correcciones debido al intercambio de carga deberán proveer una mejor comparación de los datos experimentales en el rango de bajas

energías. Nótese que para los protones colisionando con H_2 nuestro modelo debe ser corregido para la dispersión de partículas idénticas en la región de bajas energías. Esperamos que esta sea la razón por la que nuestros resultados tienen una pendiente diferente y un máximo con mejor acuerdo con la región de altas energías.

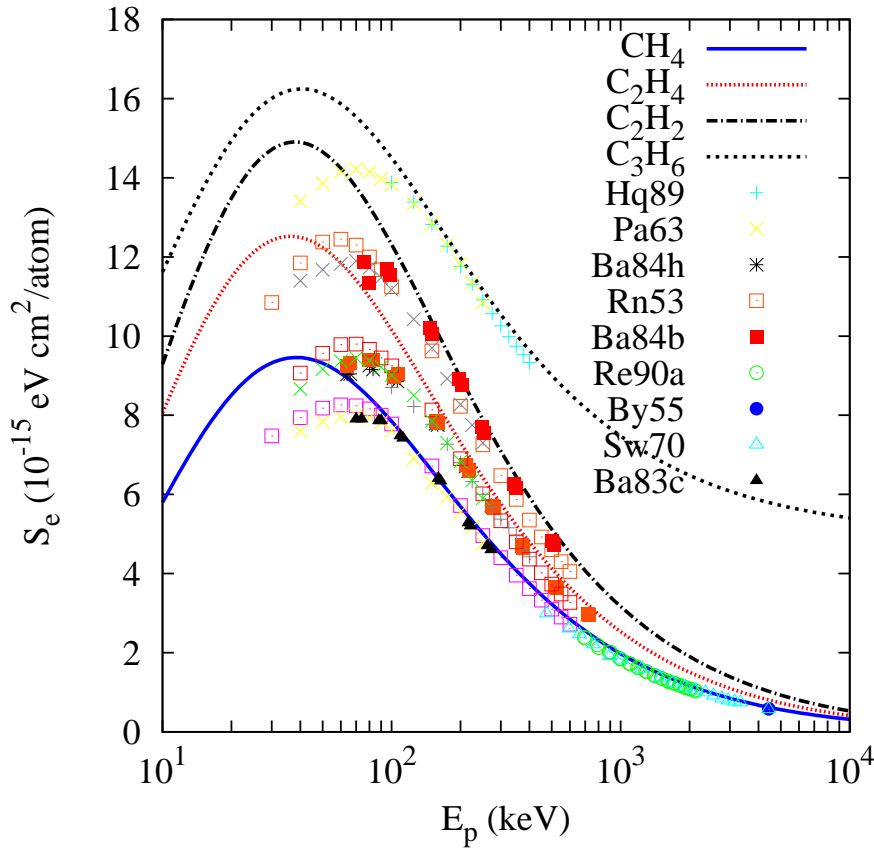


Figura 6.5: S_e para protones colisionando con algunos hidrocarburos: metano, etileno, acetileno y propileno. Los puntos son datos obtenidos de la compilación de Helmut Paul [50]. Ba83c [62], Rn53 [52], Pa63 [67], Sw70 [53], By55 [65], Re90a [56], Hq89 [69], Ba84h [70], Ba84b [71].

Así mismo, en la Fig. 6.5 se muestran los resultados para las moléculas de metano, etileno, acetileno y propileno obtenidas por el mismo procedimiento. La curva de S_e para propileno ha sido desplazada $5 \times 10^{-15} \text{ eV cm}^2$ en el eje y para evitar el traslape de las gráficas. Los resultados son comparados con los datos experimentales [51–

53, 56, 62–64, 66–68] mostrando un buen acuerdo.

6.2.3. Biomoléculas

El siguiente paso fue aplicar el modelo a biomoléculas y otros compuestos orgánicos para los cuales no existen una optimización explícita de los parámetros de estas moléculas en el enfoque FSGO.

Así, los valores recomendados de las energías medias de excitación de la Tabla 6.2 fueron utilizados en la Ec. (4.35) para determinar la sección eficaz de protones colisionando con las siguientes nucleobases: guanina ($C_5H_5N_5O$), citosina ($C_4H_5N_3O$), timina ($C_5H_6N_2O_2$), adenina ($C_5H_5N_5$) y uracilo ($C_4H_4N_2O_2$). En la Tabla 6.4 se presentan los tipos de orbitales y el número de ellos utilizados en la construcción de estas biomoléculas. Así, en el caso de la adenina, la descomposición de orbitales, es tal y como la que se mostró en el Capítulo anterior (ver Fig. 5.2).

Tabla 6.4: Número de orbitales utilizados en la construcción de las bases nitrogenadas y compuestos orgánicos

Orbital	Adenina	Citosina	Guanina	Timina	Uracilo	ADN
C	5	4	5	5	4	20
N	5	3	5	2	2	7
O	-	1	1	2	2	13
P_L	-	-	-	-	-	8
P_K	-	-	-	-	-	2
C–O	-	-	-	-	-	8
C=O	-	2	2	4	4	4
C–H	2	2	1	4	2	20
C–C	1	1	1	2	1	11
C=C	2	2	2	2	2	4
N–C	6	4	7	4	4	12
N=C	6	2	4	-	-	6
N–H	3	3	4	2	2	3
O–H	-	-	-	-	-	4
P–O	-	-	-	-	-	6
P=O	-	-	-	-	-	4
LP(N)	5	3	5	2	2	7
LP(O)	-	2	2	4	4	26

Los resultados se muestran en la Fig. 6.6, en donde cada curva ha sido desplazada 50×10^{-15} eV cm² con respecto a la anterior en el eje y para evitar el traslape de los datos.

En la misma figura, comparamos nuestros resultados con los resultados teóricos de Tan *et al.* [12], representados con símbolos y obtenidos utilizando la teoría dieléctrica de Lindhard. El acuerdo es excelente para la región de validez de la primera aproximación de Born.

Debo mencionar que los datos originales de Tan *et al.* [12] están reportados para el poder de frenamiento, mientras que nosotros estamos reportando la sección eficaz, así que la densidad del blanco juega un papel importante en la conversión de unidades. Dado que no conocemos la densidad y la fase de la molécula, normalizamos nuestros resultados con respecto al valor de energía más alto disponible (10^4 keV). Con esto, es interesante observar que las pendientes de las secciones eficaces para todas las nucleobases se encuentran en excelente acuerdo con los datos de Tan. En nuestro caso, el máximo de la sección eficaz es el mismo para las cinco nucleobases y está alrededor de 50 keV. Mientras que en los resultados de Tan se encuentran alrededor de 100 keV. A pesar de que los valores de I_0 mostrados en la Tabla 6.3 para estas nucleobases son casi idénticos, uno esperaría una curva similar para la sección S_e para energías del proyectil mayores al máximo. Podemos ver en la Fig. 6.6, que este no es el caso en la región de bajas energías cercanas al máximo debido a las diferentes contribuciones de enlace en estas moléculas. Sin embargo, a altas energías la sección eficaz de protones para las cinco nucleobases son indistinguibles como lo ha reportado Sauer *et al.* [10] en el análisis de la energía media de excitación.

Esta precaución es recomendada cuando se concluye que valores similares de I_0 darán mismos alcances de penetración y las secciones eficaces dado que S_e puede diferir en la región de colisión de bajas energías debido a los efectos de Barkas [72] y colisiones a bajas energías [30, 32].

En la literatura se encontraron también datos de valores reportados para el poder de frenamiento del ADN y tejido equivalente (base de propano).

En el caso del nucleótido de ADN se encuentra compuesto por un par de fosfato, dos azúcares y un par de timina-adenina. Este nucleótido tiene una fórmula molecular $C_{20}H_{27}N_7O_{13}P_2$ (ver Tabla 6.4 para ver el número de orbitales necesarios para su

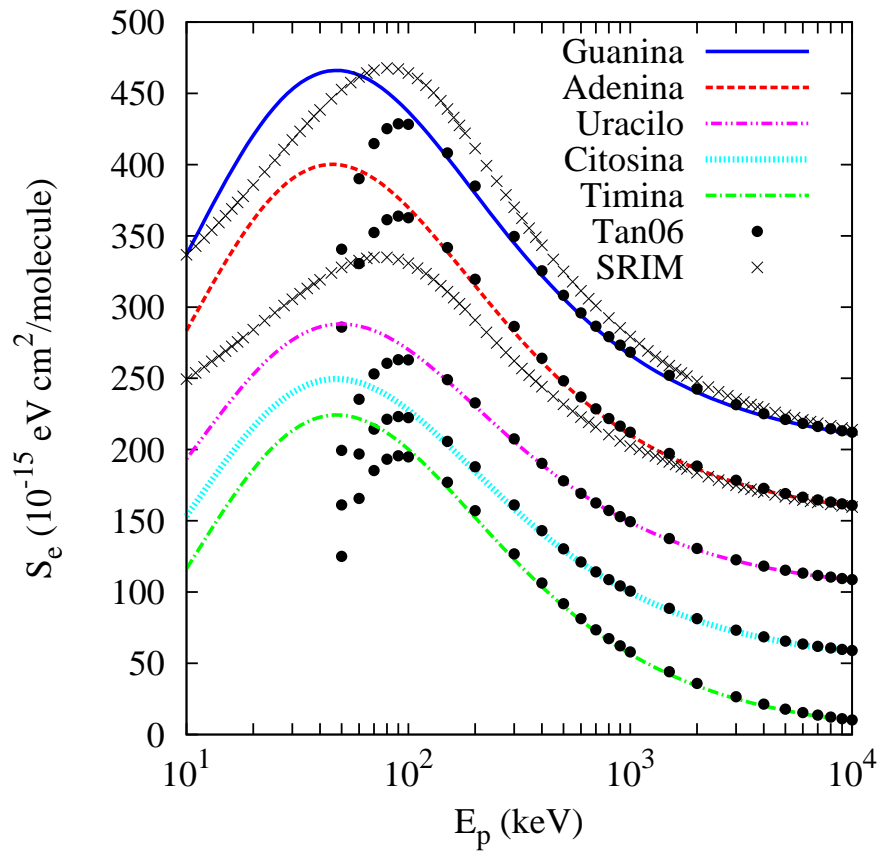


Figura 6.6: S_e para protones colisionando con las cinco nucleobases. Las líneas sólidas son los resultados obtenidos en éste trabajo. Los círculos son los datos de trabajo de Tan *et al.* [12]. Los resultados son comparados con el programa SRIM [61] mostrando que nuestros cálculos tienen un mejor acuerdo.

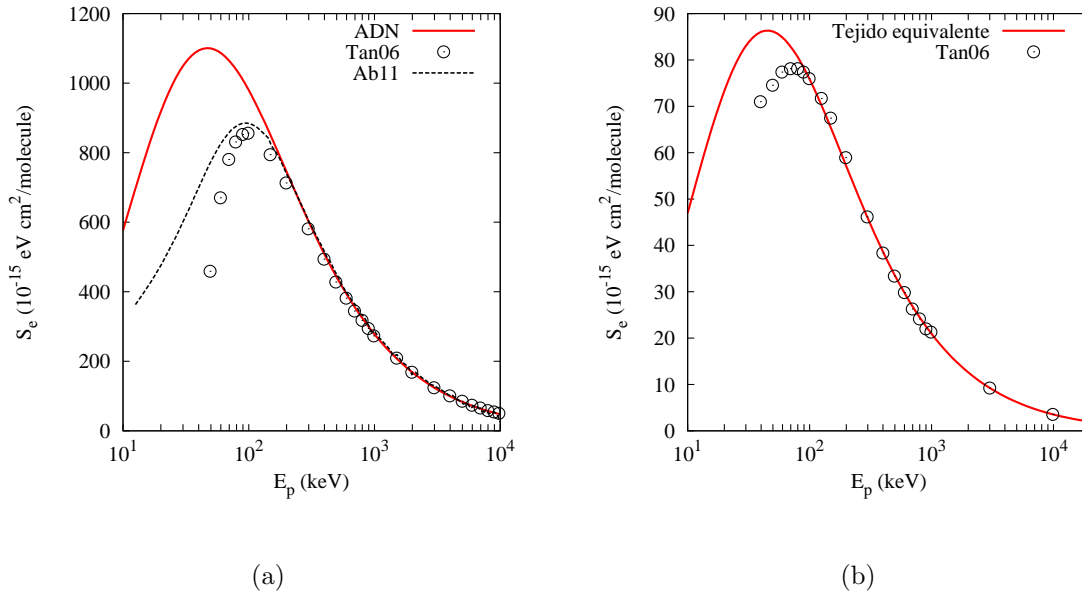


Figura 6.7: S_e de protones colisionando con (a) ADN y (b) tejido equivalente en base de propano. Los símbolos son valores tomados de los trabajos de Abril *et al.* (Ab11, línea punteada) [13] y Tan *et al.* (Tan06, círculos) [12]. Leer el texto para más detalle.

construcción). Los resultados se muestran en la Fig. 6.7a, y como podemos ver, la curva obtenida con nuestro modelo tiene un buen acuerdo para energías mayores al máximo, cuando se comparan con los datos teóricos de Abril *et al.* [13] y Tan *et al.* [12] ambos resultados fueron obtenidos utilizando el enfoque dieléctrico de Lindhard [30]. En el caso del tejido equivalente fue necesario investigar aún más en el compuesto orgánico ya que no existe una fórmula química que detalle la estructura de la molécula sino más bien, se habla de su composición. B. Grosswendt [73] ofrece una forma sencilla que permite implementar el modelo de descomposición de orbitales estableciendo que la composición por volumen del tejido equivalente con base de propano está compuesto de 55% de C_3H_8 , 39.6% de CO_2 y 5.4% de N_2 . En base a esta información fue posible hacer la sustitución de orbitales y los resultados se muestran en la Fig. 6.7b.

Nuevamente, normalizamos los resultados de Abril y Tan con nuestros resultados en la energía más alta del proyectil dado que no tenemos el valor de la densidad del

blanco. El acuerdo es muy bueno y la pendiente de ambas curvas concuerda con las energías del proyectil donde la primera aproximación de Born es válida.

Todos los resultados previos fueron obtenidos con la idealización de que la carga del proyectil está congelada durante el proceso de frenamiento. Una descripción más realista del proceso de transferencia de electrones es requerido para energías menores al máximo de la sección eficaz. Sin embargo, hemos visto hasta ahora que nuestros resultados se encuentran en margen aceptable para energías de colisión mayores de 100 keV, donde la primera aproximación de Born es válida y donde la carga del protón es casi uno.

6.2.4. Sección eficaz molecular universal

Finalmente, de la Ec. (4.38) vimos que la energía media de excitación molecular obtenida como una suma logarítmica pesada es sólo válida en la región de altas energías. Entonces esta energía media de excitación molecular, cuando se utiliza en la ecuación para la versión molecular equivalente no dará una descripción apropiada en la región intermedia del proyectil. Esto se observa en la Fig. 6.2, para el caso del CO₂ donde mostramos la sección eficaz cuando se utilizaron las energías media de excitación de la Tabla 6.2. El acuerdo a altas energías para el proyectil es bueno cuando se compara con la regla de suma de Bragg o con los experimentos. Sin embargo, en la región intermedia, la predicción está por encima de los datos experimentales.

Experimentalmente, sin embargo, la curva de las secciones eficaces sugieren que nuestra curva universal podría servir para obtener la frecuencia angular molecular o la energía media de excitación molecular que describiría la sección eficaz de alguna molécula. Entonces procedimos a hacer I_0 un parámetro ajustable en la ecuación para toda la contribución molecular y ajustarla a los datos experimentales. Interesantemente el procedimiento genera una I_0^{aju} que ajusta los datos experimentales con menos de 1% de error.

El valor ajustado obtenido se presenta en la Tabla 6.3, y estos valores están dentro del mismo orden de magnitud que aquellos obtenidos con la regla de suma de Bragg. Utilizando el valor ajustado I_0^{aju} podemos escalar los datos experimentales a una sola curva equivalente a la ecuación (4.38). En la Fig. 6.8, se muestran los resultados de este procedimiento cuando se aplica a los datos experimentales de la compilación

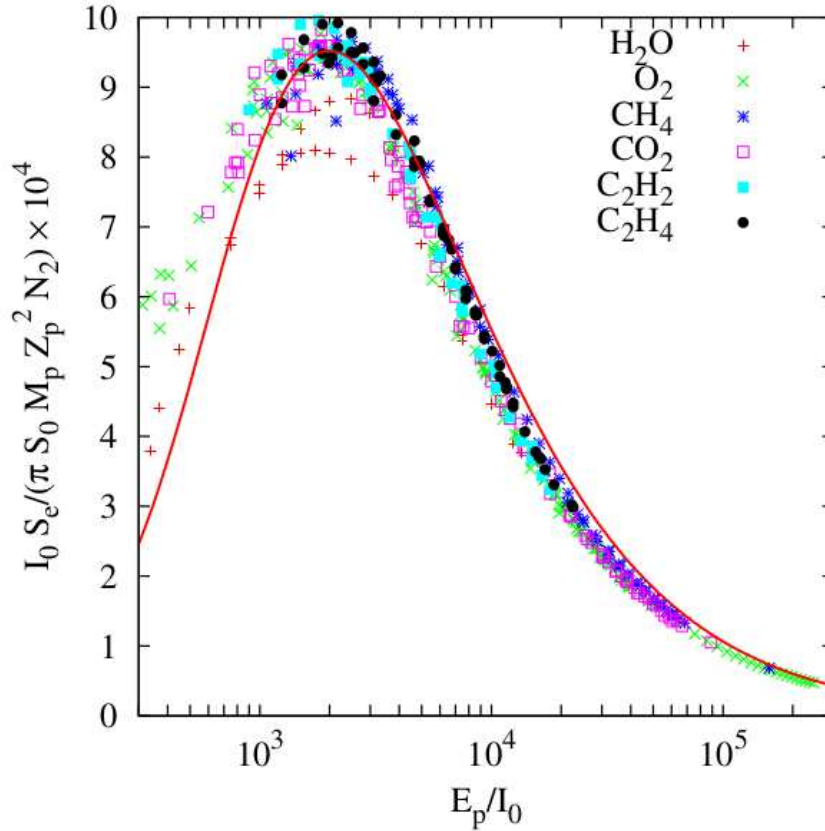


Figura 6.8: Valores experimentales escalados de la sección eficaz electrónica de protones incidiendo en las moléculas de O_2 , H_2O , CH_4 , CO_2 , C_2H_2 , and C_2H_4 como función de E_p/I_0^{aju} utilizando los valores de I_0^{aju} de la Tabla 6.3 correspondientes a los ajustes experimentales. Ver el texto para una discusión más detallada. La línea sólida es la curva universal de la Ec. (4.35). Los símbolos son datos experimentales de acuerdo al lado derecho de misma ecuación, obtenidos de la compilación de H. Paul [50].

de datos de Helmut Paul [50] para las moléculas H_2O , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 y C_2H_4 . El comportamiento escalado entre todos estos datos experimentales se ajusta muy bien a una sola curva escalada. Para energías bajas del proyectil, los efectos en el estado de la carga del proyectil comienzan a hacerse presentes.

Capítulo 7

Conclusiones generales

En este trabajo, se ha demostrado que la regla de suma de Bragg para orbitales de tipo carozo, enlace, y par solitario, provee una buena descripción para la sección eficaz electrónica si se utiliza un modelo apropiado para el estudio de la estructura molecular.

El modelo de estructura molecular FSGO proporciona, de una manera natural la descripción de los parámetros para los orbitales carozo, enlace, y par solitario de una molécula. Utilizando el enfoque de oscilador armónico y el modelo FSGO, se encontró una expresión analítica para la frecuencia angular (y por tanto para la energía media de excitación) y para la sección eficaz electrónica por orbital. Esta regla de Bragg para orbitales toma en cuenta las características moleculares de la sección eficaz que no se encuentran presentes en la versión atómica estándar. Así, se reportan valores recomendados para la energía media de excitación para los orbitales carozo, enlace y par solitario de algunas moléculas características y compuestos orgánicos en fase gaseosa.

El enfoque permite obtener la sección eficaz de moléculas que contengan átomos de H, C, N, O y P, los cuales son de interés atmosférico, astrofísico y biológico. Así también, el enfoque teórico permite encontrar un comportamiento universal de escalamiento para la sección eficaz que sólo depende la frecuencia angular. Dentro de este enfoque, se compararon los resultados de este trabajo con los resultados teórico y experimentales disponibles en la literatura encontrando un buen acuerdo para la región de validez de la primera aproximación de Born. Este comportamiento

de escalamiento se aplica a partir del máximo de la sección eficaz hacia la región de altas energías. Para energías del proyectil menores, es necesario tomar en cuenta una descripción de la carga del proyectil para el proceso de neutralización en el proyectil. Se derivó una curva de escalamiento universal y se confirmó con los datos experimentales.

Trabajo adicional está en progreso para conectar la frecuencia angular molecular a la energía media de excitación fuera del modelo de oscilador armónico.

Apéndice A

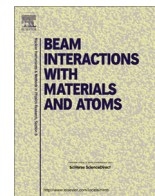
Artículo

El desarrollo de este trabajo de tesis produjo un artículo el cual fue publicado en la revista *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*

El artículo fue recibido el 24 de junio de 2013 y publicado el 15 de octubre de 2013.

La cita del artículo es la siguiente:

- L.N. Trujillo-Lopez, C. Martinez-Flores y R. Cabrera-Trujillo,
Universal scaling behavior of molecular electronic stopping cross section for protons collidings with small molecules and nucleobases.
Nucl. Instr. Meth. Phys. B **313**, 5-13, (2013)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.07.020>



Universal scaling behavior of molecular electronic stopping cross section for protons colliding with small molecules and nucleobases



L.N. Trujillo-López^a, C. Martínez-Flores^a, R. Cabrera-Trujillo^{a,b,*}

^a Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Ap. Postal 43-8, Cuernavaca, Morelos 62251, Mexico

^b Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Ap. Postal 55-534, 09340 México, D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 June 2013

Received in revised form 15 July 2013

Available online 17 August 2013

Keywords:

Energy loss

Stopping cross section

Mean excitation energy

Harmonic oscillator

FSGO

Universal behaviour

ABSTRACT

The electronic stopping cross section and mean excitation energy for molecules and 5 nucleobases have been calculated within the first Born approximation in terms of an orbital decomposition to take into account the molecular structure. The harmonic oscillator (HO) description of the stopping cross section together with a Floating Spherical Gaussian Orbital (FSGO) model is implemented to account for the chemical composition of the target. This approach allows us to use bonds, cores, and lone pairs as HO basis to describe the ground state molecular structure. In the HO model, the orbital angular frequency is the only parameter that connects naturally with the mean excitation energy. As a result, we obtain a simple expression for the equivalent mean excitation energy in terms of the orbital radius parameter, as well as an analytical expression of the stopping cross section. For gas phase molecular targets, we provide HO based orbital mean excitation energies to describe any molecule containing C, N, O, H, and P atoms. We present results for protons colliding with H₂, N₂, O₂, H₂O, CO₂, propylene (C₃H₆), methane (CH₄), ethylene (C₂H₄) and the nucleobases – guanine (C₅H₅N₅O), cytosine (C₄H₅N₂O₂), thymine (C₅H₆N₂O₂), adenine (C₅H₅N₅) and uracil (C₄H₄N₂O₂). The results for the stopping cross section are compared with available experimental and theoretical data showing good to excellent agreement in the region of validity of the model. The HO approach allows us to obtain a universal stopping cross section formula to describe a universal scaling behavior for the energy loss process. The universal scaled curve is confirmed by the experimental data.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

This year marks the centennial of Bohr's pioneering study of the interaction of swift, heavy particles with matter and whose applications extend to many fields of science, e.g. astrophysics, metallurgy, electronic industries, nuclear physics, materials science, radiotherapy, and dosimetry among others. In particular, radiation therapy consists of destroying the cancerous tumor cells by ionizing radiation, a process known as radiation damage. Radiation damage is produced in the material in two ways: directly, in which the radiation destroys the molecules, and indirectly, in which electrons and low energy photons are absorbed by the material, ionizing it. In living matter, the most significant damage from radiation is due to red water molecule fragments and secondary electrons or by a direct hit that ruptures or fragments a DNA molecules. That is why finding the slowing down characteristic curve for biomolecules, as well as the study of the mechanism by

which the ion losses energy as it penetrates matter is of paramount importance.

As mentioned above, Niels Bohr [1], proposed the first model to analyze the energy loss for a projectile while penetrating a target using only classical ideas. Bohr treated the collision system by assuming the target electrons were harmonically bound and excited by the electric field of the incoming projectile. Later, Hans Bethe [2] proposed the first quantum mechanical treatment of the problem using perturbation theory for the projectile-target interaction by means of the first Born approximation. The fundamental idea behind Bethe's treatment is the use of momentum transfer from the projectile to the electrons in the target as the dynamic factor in the collision.

According to Bethe's theory, the electronic stopping cross section, S_e , for a swift, heavy ion with charge Z_1e colliding with a target with N_2 bound electrons is given by:

$$S_e(v) = \frac{4\pi e^4 Z_1^2 N_2}{m_e v^2} \left[\ln \left(\frac{2m_e v^2}{I_0} \right) \right], \quad (1)$$

valid for projectile velocities, v , higher than the target electron velocity. Here, I_0 is the mean excitation energy of the target which is defined in terms of the dipole oscillator strength (DOS), f_{n0} , as:

* Corresponding author at: Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Ap. Postal 43-8, Cuernavaca, Morelos 62251, Mexico. Tel.: +52 55 56 22 77 57; fax: +52 55 56 22 77 75.

E-mail address: trujillo@fis.unam.mx (R. Cabrera-Trujillo).

$$\ln I_0 = \frac{\sum_n f_{n0} \ln(E_n - E_0)}{\sum_n f_{n0}}. \quad (2)$$

Here, E_0 and E_n denote the energies of the system in the initial and final state, respectively. However, to obtain I_0 requires knowledge of the full excitation spectrum of the target, a difficult task even in these days. So, it may be necessary to resort to quantum chemistry methods [3,4] or to fits to experimental data [5]. For molecular targets, the situation is even more complicated due to the larger N-body problem [6].

In the field of radiotherapy, accurate values of the mean excitation energy for biological materials, such as DNA, are necessary [7]. A good characterization of I_0 as well as the penetrating range and stopping curve of therapeutic ion beams is biologically relevant for the accuracy of the energy deposition in nanometer volumes [8,7].

The study of the mean excitation energy for several small biomolecules has been the focus of research of the Danish group [9] based on the work of Oddershede and Sabin (OS) [10]. OS have treated shell corrections and mean excitation energies by using the propagator method within the Bethe approximation to obtain the excitation spectra of molecules containing C–H, C–C, C=C, O–H, C–O and C=O bonds. Once I_0 has been obtained, use of the kinetic theory [11] was made to report molecular stopping cross sections. In this context, Lindhard's theory [12] has been also used in the study of several biomolecules, finding good agreement with other similar treatments if the proper optical energy loss function is used [8,13].

Experimentally, there exists very strong evidence that supports the use of molecular fragments in the analysis of stopping cross section [14–16]. Recently, the atomic Bragg rule has been under scrutiny, reaching the conclusion that it fails in the low energy region where molecular bonds start to become important [17,18]. The data suggest that the molecular stopping cross section can be expressed as a sum of contributions of characteristic molecular groups. Thus, OS implemented a core and bonds description of a molecular target which allowed a fragment treatment of the target. Use of these ideas was made by Cabrera-Trujillo et al. [19] within the molecular floating spherical Gaussian orbital (FSGO) model [20–25], the local plasma approximation (LPA) [26], and the kinetic theory to describe the molecular stopping cross section, confirming the main idea of OS.

These previous treatments were based mainly on reporting mean excitation energies needed in the Bethe approximation, Eq. (1). However, the full analytical evaluation of the stopping cross section within the first Born expression, to obtain an analytical formula outside of the Bethe approximation, is necessary. Such a formula should account, in a simple way, for the full target excitation spectra, as well as to take into account the bond contribution to correct Bragg's rule [27,17,18] which states that "the total stopping cross section is the weighted sum of the atomic stopping cross sections $S_{e,i}$, where the weight factors are the numbers of atoms of type i ".

Several analytical expressions for the stopping cross section, based on functional fits [28] or universal curves [29], have been reported in the literature. In this regard, an analytical expression for the stopping cross section based on the harmonic oscillator (HO) model has been also reported [30]. The justification for the use of a HO scheme is that to first order any bound electron can be described by a harmonic potential, as originally considered by Bohr. A further advantage of the HO model is that its exact ground state is a Gaussian wave function which connects naturally with quantum theoretical wave-functions used in Quantum Chemistry models, e.g. the FSGO model.

In this work we propose to study the stopping cross section of small molecules and nucleobases by knowing only the ground state electronic structure, i.e. by implementing the HO analytical description of S_e in a self contained and parameter free approach, providing a simple analytical procedure to describe any molecular target. As a consequence of the HO model, we obtain an universal scaling behavior of the electronic stopping cross section.

The work is presented with the following structure. In Section 2 we start with a summary of Bethe's stopping power theory, within the independent particle model and the harmonic oscillator approach in conjunction with the FSGO model. In Section 3 we discuss and compare the results of our approach with experimental and theoretical available data. We present the result in two subsections: small molecules and nucleobases. Finally in Section 4, we present the conclusions and future perspectives for this work.

2. Stopping cross section

In this section we summarize the harmonic oscillator description within the independent particle model for S_e as proposed in Ref. [30]. In contrast to Ref. [19], we calculate all the physical parameters within the same model in a self contained way. The only approximations to our approach are the first Born approximation and the independent particle model.

2.1. S_e in the independent particle model

In the independent particle model [30], that is, one electron that moves without interaction in the mean field produced by the other target electrons, the electronic stopping cross section can be written as

$$S_e(v) = \sum_{i=1}^{N_2} S_{e,i}(v), \quad (3)$$

where

$$S_{e,i}(v) = \frac{4\pi e^4 Z_1^2}{m_e v^2} \sum_{n=1}^{\infty} \int_{q_{min,i}(n)}^{q_{max,i}(n)} F_{n_i,0_i}(\mathbf{q}) \frac{dq}{q} \quad (4)$$

is the contribution of the i -th electron. Here \mathbf{q} is the momentum transfer and $F_{n_i,0_i}$ are the generalized oscillator strengths (GOSs) given by:

$$F_{n_i,0_i}(\mathbf{q}) = \frac{2m_e}{\hbar^2 q^2} (E_{n_i} - E_{0_i}) |M_{n_i,0_i}(\mathbf{q})|^2 \quad (5)$$

with

$$M_{n_i,0_i}(\mathbf{q}) = \langle 0_i | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | n_i \rangle. \quad (6)$$

Here $M_{n_i,0_i}$ is the atomic form factor of the i -th electron for an initial ground state $|0_i\rangle$ to a final state $|n_i\rangle$. In Eq. (4), the limits of integration are given by,

$$q_{min,i}^{max,i}(n) = \frac{M_1 v}{\hbar} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{2(E_{n_i} - E_{0_i})}{M_1 v^2}} \right]. \quad (7)$$

Eq. (3) resembles Bragg and Kleeman's additivity rule [27] for the stopping cross section, but in this case reformulated for the electrons.

Now, in the Bethe approximation, valid for high velocities, Eq. (4) becomes Eq. (1) but for the i -th orbital, i.e. we replace I_0 by I_{0i} where I_{0i} defines the orbital mean excitation energy for the i -th electron and where the DOSs are, by definition, $f_{n_i,0_i} = F_{n_i,0_i}(q \rightarrow 0)$. Thus, one sees that in the high-velocity regime, Eq. (3) defines a molecular mean excitation energy, I_0 , given as:

$$N_2 \ln I_0 = \sum_{i=1} m_i \ln I_{0i}. \quad (8)$$

where m_i is the occupation number of the i -th orbital, such that $N_2 = \sum_i m_i$. This result justifies the OS orbital decomposition for the mean excitation energy [10,30] as a orbital by orbital decomposition.

One advantage of the independent particle model is that it allows to take into account bond contributions to S_e , as we shall show in the next section.

2.2. Harmonic oscillator model

In order to obtain an analytical expression for $S_{e,i}$, we implement the HO model proposed in Ref. [30]. For an isotropic spherical three dimensional harmonic oscillator with a natural angular frequency ω_{0i} , the ground state wave function is given as,

$$\Psi_0(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | 0 \rangle = \left(\frac{\alpha_i}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_i^2 r^2 / 2}, \quad (9)$$

where $\alpha_i^2 = m_e \omega_{0i} / \hbar$. One consequence of the HO model is that $f_{0i} = \delta_{i1}$ and consequently, the orbital mean excitation energy is related to the orbital electron natural angular frequency as

$$I_{0i} = \hbar \omega_{0i} \quad (10)$$

connecting directly the HO angular frequency ω_{0i} and the orbital mean excitation energy. We note at this stage that Eq. (10) represents a rough approximation for the orbital mean excitation energy constructed from appropriate molecular wave-functions. Furthermore, Eq. (10) is in agreement to Lindhard's calculation of the mean excitation energy in the LPA [12]. As we shall see below, this simple expression provides a useful means to consistently construct a universal stopping curve for S_e .

The analytical expression for $S_{e,i}$ in Ref. [30] has been expressed in terms of a series involving the exponential integral function. However, one can determine easily that the same expression can be rewritten as

$$S_{e,i}(v) = \frac{4\pi e^4 Z_1^2}{m_e v^2} L_i(v), \quad (11)$$

where the orbital stopping number, $L_i(v)$, is given by:

$$L_i(v) = \frac{1}{2} \sum_{v=1}^{\lfloor E_p / I_{0i} \rfloor} \frac{\Gamma(v-1, x_{\min}) - \Gamma(v-1, x_{\max})}{(v-1)!}, \quad (12)$$

where $\Gamma(x, a)$ is the incomplete gamma function and

$$x_{\min}^{\max}(v) = \frac{M_1 E_p}{m_e I_{0i}} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{I_{0i}}{E_p} v} \right)^2, \quad (13)$$

where $E_p = M_1 v^2 / 2$ is the projectile kinetic energy and where we have made use of Eq. (10). Eq. (11) provides an analytical closed form for $S_{e,i}$.

2.3. Universal curve for $S_{e,i}$

Furthermore, from Eqs. (11)–(13) we can immediately see, that by making $y = E_p / I_{0i}$, we obtain a general, single –universal– curve within the first Born approximation that only depends on the target properties. This universal curve is expressed as

$$\frac{m_e I_{0i}}{4\pi e^4 M_1 Z_1^2} S_{e,i}(v) = f(y), \quad (14)$$

where

$$f(y) = \sum_{v=1}^{\lfloor y \rfloor} \frac{\Gamma(v-1, x_{\min}(y)) - \Gamma(v-1, x_{\max}(y))}{y(v-1)!} \quad (15)$$

and

$$x_{\min}^{\max}(y) = \frac{M_1}{m_e} y \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{v}{y}} \right)^2 \quad (16)$$

such that the left hand side of Eq. (14) depends only on the projectile-target properties and the right hand side (RHS) on a single universal curve. The RHS shows only a projectile dependence on the projectile mass, M_1 , – projectile isotopic effect – through the momentum transfer, a fact that already has been reported for protons and muons [31]. In Fig. 1, we show the numerical evaluation of Eq. (14) (open square symbols) for $M_1 = m_p$ the proton mass. Thus, by knowing the orbital mean excitation energy, I_{0i} , we can obtain the i -th electron contribution to the molecular stopping cross section.

Although Eq. (15) is expressed in terms of incomplete gamma functions, we can obtain an analytical expression based on a previous analytical result [32]. The idea is to use the analytical expression for the stopping cross section, as obtained in the original Bohr model, to adjust to our HO expression. Thus our proposed analytical expression is

$$f(y) = \frac{\ln \left(1 + \left(\frac{4m_e}{M_1} y \right)^2 \right)}{c + y} \quad (17)$$

with $c = 1145.23$ with an error of 1% respect to the numerical evaluation of Eq. (15) for $y \geq 800$ which is the region of validity of the first Born approximation. For larger values of y , it reduces to Bethe's result, Eq. (1), and for low y values it describes the HO behavior reasonable well. In Fig. 1, we show the analytical fit (solid line) and compare to the exact HO results, showing a good agreement for the region of validity of the first Born approximation. As a consequence we note that the maximum of S_e is given at $y_{\max} = 2000$ such that $E_p^{\max} = y_{\max} I_{0i} = 2000 I_{0i}$. The question of where the maximum of S_e occurs has been pondered before [33] and the answer is in agreement with this approach as we shall see below.

In order to implement the HO description of the molecular stopping cross section, we need a HO basis in terms of FSGO basis to obtain the orbital angular frequency ω_{0i} .

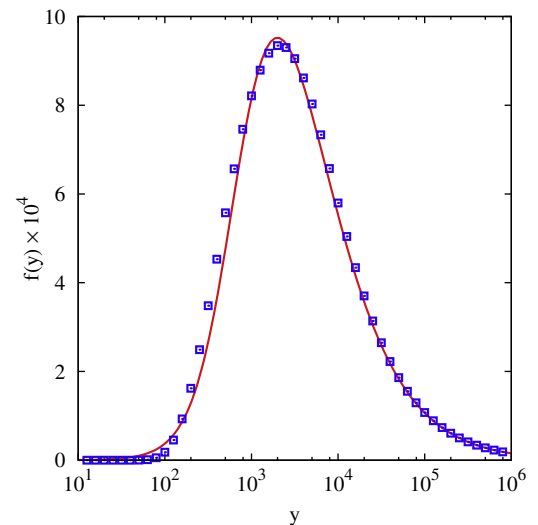


Fig. 1. Numerical evaluation of Eq. (14), $f(y)$, (open squared symbols) and its comparison to our analytical fit, Eq. (17) (solid line). See text for details.

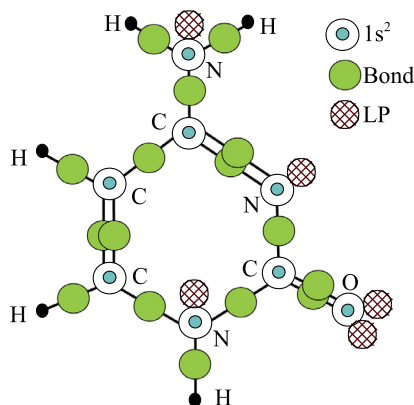


Fig. 2. Visual representation of the FSGO orbitals in the cytosine molecule. See text for details.

2.4. FSGO molecular orbitals

The FSGO describes a molecular electronic system with an even number of electrons $2n$, distributed in n localized orbitals represented by the function Ψ_i , with $i = 1, 2, \dots, n$, which are not necessarily orthogonal. For a review of the model see Ref. [25] and references therein. This model only allows us to consider closed shell systems. In this representation, each Gaussian orbital describes the core ($1s^2$), bond, and lone pair (LP) orbitals of a molecule. Each one of them is represented by a Gaussian function given by:

$$\Psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = \left(\frac{2}{\pi\rho_i^2}\right)^{3/4} e^{-\frac{(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)^2}{\rho_i^2}}, \quad (18)$$

where ρ_i is the orbital radius and \mathbf{R}_i is the position of the Gaussian center. In the FSGO model, the first two rows in the periodic table are described with s -orbitals and the p -orbitals too with

off-center Gaussians to describe the molecular bond. The set of molecular parameters $\{\rho_i, \mathbf{R}_i\}$ is obtained by variationally minimizing the energy. The FSGO approach can predict reasonably well the electronic structure and geometry of a molecular system [25]. Since ρ_i represents the radius of a sphere containing about 74% of the electronic charge density, it allows us to visualize the molecular orbitals using spheres. In Fig. 2, we show an FSGO graphical representation of the orbitals for cytosine ($C_4H_5N_3O$). Cytosine has 29 orbitals of which 8 are core ($1s^2$), 16 are bonds (Bond), and 5 are lone-pairs (LP). From Eq. (3) the FSGO orbital representation of the molecule allows us to decompose it as

$$S_e(\text{molecule}) = S_e(1s^2) + S_e(\text{Bond}) + S_e(\text{LP}), \quad (19)$$

where $S_e(1s^2)$, $S_e(\text{Bond})$, and $S_e(\text{LP})$ are the sums of the contributions for the core, bond, and lone pair orbitals, respectively. Thus, this approach incorporates the molecular bond contribution in the spirit of the standard atomic version of Bragg's rule.

2.5. Mean excitation energy in the FSGO model

One of the advantages of the FSGO model is that it readily provides a value for the HO angular frequency ω_{0i} . By comparing the HO ground state wave function, Eq. (9), to the FSGO wave-function, Eq. (18), we find that

$$\frac{\alpha_i^2}{2} = \frac{m\omega_{0i}}{2\hbar} = \frac{1}{\rho_i^2}. \quad (20)$$

Thus, from Eq. (10), the mean excitation energy becomes a function of the Gaussian orbital radius,

$$I_{0i} = \frac{2\hbar^2}{m_e\rho_i^2}. \quad (21)$$

Consequently, the tighter an electron is bound, the larger the mean excitation energy becomes. The fact that I_{0i} is inversely proportional to the square of the orbital radius confirms a similar result obtained

Table 1
Orbital (I_{0i}) mean excitation energy values calculated in this work with the FSGO approach for different core, bonds, and lone pair orbitals appearing in the indicated molecule. Also shown are the corresponding theoretical calculations from the orbital LPA [19] (I_{0i}^{LPA}) and Oddershede-Sabin's work (I_{0i}^{OS}) [10]. All energy values are given in eV. The radius values are in bohr.

Molecule	Orbital	ρ_i	I_{0i}	I_{0i}^{LPA}	I_{0i}^{OS}
H ₂	H–H ^a	1.772	17.33	19.47	–
O ₂	O ($1s^2$)	0.240	944.44	390.62	729.41
	LP (O)	1.271	33.76	32.05	–
	O=O	1.264	34.04	45.71	–
N ₂	N ($1s^2$)	0.277	708.98	315.03	590.00
	LP (N)	1.489	24.57	25.28	–
	N≡N	1.449	25.90	45.61	–
H ₂ O	LP (O)	1.331	30.70	29.91	–
	O–H	1.308	31.79	30.70	40.68
CO	C ($1s^2$)	0.328	505.65	244.49	–
	LP (C)	1.489	29.58	–	–
	C=O	1.344	29.93	–	–
	LP (O)	1.358	29.49	–	–
C ₂ H ₄	C–H	1.642	20.17	21.83	–
	C=C	1.794	16.90	27.03	27.93
CH ₄	C–H	1.694	18.95	20.83	21.20
C ₃ H ₆	C1–H	1.649	20.00	21.69	–
	C1=C2	1.796	16.86	26.99	–
	C2–H	1.645	20.10	21.77	–
	C3–H	1.688	19.09	20.94	–
	C2–C3	1.620	20.72	22.27	–
C ₂ H ₂	C–H	1.581	21.76	23.10	–
	C≡C	1.781	17.15	33.47	–

Table 2

Suggested averaged values for ρ_i and I_{0i} ordered by increasing orbital mean excitation energy. Here, ρ_i is in bohr and I_{0i} in eV.

Orbital	ρ_k	I_{0k}	Orbital	ρ_k	I_{0k}
P–H	1.948	14.34	C=O	1.348	29.93
C=C	1.795	16.88	P=O	1.348	29.93
C≡C	1.781	17.15	C≡O	1.348	29.93
H–H	1.772	17.33	C–O	1.340	30.29
C–H	1.669	19.56	P–O	1.340	30.29
C–C	1.666	19.66	LP (O)	1.329	30.84
N–H	1.554	22.57	O–H	1.324	31.05
N–C	1.554	22.57	O=O	1.264	34.04
N=C	1.554	22.57	$P_{1s}(2s^2)$	0.502	215.87
LP (N)	1.523	23.54	C (1s ²)	0.328	505.65
LP (C)	1.489	29.58	N (1s ²)	0.277	708.98
N≡N	1.449	25.90	O (1s ²)	0.240	944.44
			$P_{K}(1s^2)$	0.123	3595.74

for electrons described within a Jellium model [34]. In the next section, we shall discuss the consequences of all these findings.

3. Results

3.1. Mean excitation energy

In Table 1, we provide the orbital radius ρ_i for a set of molecules found in the literature [20–25] and the corresponding orbital mean excitation energy. In the same table, we give the mean excitation energies as reported by the LPA [19], I_{0i}^{LPA} and the OS [10], I_{0i}^{OS} , approaches.

The values for the core (1s²) orbital mean excitation energies are larger in our model than those reported by the LPA approximation for almost a factor of two. Their values are only shown in their first appearance in Table 1 since they do not change from molecule to molecule. These differences can be attributed to the I_{0i} dependence on ρ_i for the HO and LPA models. The HO has a ρ_i^{-2} dependence while the LPA has a $\rho_i^{-3/2}$ dependence [19]. We note that our bond and lone-pair values for I_{0i} are of the same order as those reported by the LPA approximation.

Now, the bonds and lone pair (LP) orbitals do change slightly depending on the molecular environment. The change in the bond radius, for the same type of bond in several different environments, is less than 5%, with a corresponding small change in I_{0i} . The molecular parameter optimization for some biomolecules has not been reported in the literature and since we would like to apply our model to other set of molecules, in Table 2, we report averaged ρ_i and I_{0i} values to generate the $S_{e,i}$ for any molecule involving these bonds. Note that the O–H bond and LP (O) have the smaller ρ_i and thus, the larger I_{0i} , while the P–H and C=C bonds have the larger ρ_i and thus the smaller I_{0i} . As a consequence, the larger I_{0i} , the smaller contribution to $S_{e,i}$ with a maximum shifted to higher projectile energies.

For the missing orbital parameters, we have made use of the fragment idea [14–16] to make some replacements. For example, the carbon dioxide molecule has a C=O bond, but no values for ρ_i has been reported in the literature. In Table 1 the values for CO orbitals are given, where the C=O bond has been replaced by a C≡O bond. In biomolecules, the presence of the phosphate requires a radius ρ_i for the P–O orbital. Thus, we propose to make the substitution of a P–O orbital by a C–O orbital radius value taken from Table 1. Finally, we do the same for a P=O bond by replacing it by a C=O bond.

By using the averaged orbital mean excitation energy of Table 2, in Eq. (8), we obtain the molecular mean excitation energy which is shown in Table 3. In all these cases, the occupation number is $m_i = 2$ for each orbital, since we have closed shells. In the same

Table, we provide the LPA data of Ref. [19], and those of OS, Ref. [10], as well as to recommended experimental fits [5] for comparison. Our results are in close agreement to the LPA mean excitation energy, but below the recommended values of Ref. [5]. Note that in average the value of I_0 oscillates between 30 and 80 eV for these molecules. Thus, according to our HO model, the maximum of S_e should be around $E_p^{max} = 60$ to 160 keV, with a mean value around 100 keV. This is in complete agreement with previous thoughts on this matter [33], as previously mentioned.

3.2. Stopping cross section

3.2.1. Molecular bond contribution

In Fig. 3, we show the molecular bond contribution to $S_{e,i}$ for protons colliding with C–H, C–C, C=C, and C≡C bonds, as obtained from Eq. (14), as well as the experimental data from Reynolds [35] and Park and Zimmerman [36]. To obtain the experimental bond contribution, we followed the procedure of Belkova et al. [18], i.e. $S_e(\text{C–H})=S_e(\text{CH}_4)/4$, $S_e(\text{C–C})=S_e(\text{C}_2\text{H}_6) - 6S_e(\text{C–H})$, $S_e(\text{C=C})=S_e(\text{C}_2\text{H}_4) - 4S_e(\text{C–H})$, $S_e(\text{C≡C})=S_e(\text{C}_2\text{H}_2) - 2S_e(\text{C–H})$. Note the carbon atom core as well as the lone pair orbital contributions are neglected within this approach in the experimental data. The agreement at high energies is reasonably good. Our theoretical C–H and C–C contributions are almost identical over the whole energy range. That is due to the close value of the orbital radius i.e. similar orbital mean excitation energy as seen in Tables 1 and 2. Experimentally, the contributions are different for projectile energies below 200 keV. Also, we note that our theoretical maximum in $S_{e,i}$ is at a lower projectile energy than the maximum in the experimental data. The reason is the assumption of fixed projectile charge of our model. An effective projectile charge approach might be one way to obtain better agreement with the experiment. However, since our model is expected to work better in the region of validity of the first Born approximation, we would not pursue an effective charge analysis.

In Fig. 3, it can be seen that even in this approach, the $S_e(\text{C=C}) \neq 2S_e(\text{C–C})$ and $S_e(\text{C≡C}) \neq 3S_e(\text{C–C})$ due to the different electronic distribution in the C–C, C=C, and C≡C orbitals as evident from the ρ_i values. So, it is not possible to deduce bond contributions from an atomic-like Bragg rule or full experimental molecular stopping cross section data. A more detailed information on the molecular structure contribution is necessary.

Table 3

Total molecular mean excitation energy, I_0 , values calculated with the values of Table 2. Also shown are the corresponding theoretical calculations from Refs: a, [19]; b, [10]; c, [9]; d, [5]; e, [13]; f, [9]; and g, [37]. We also show the fitted value, I_0^{fit} , for the scaling law (for details see Section 3.3). All energy values are given in eV.

Molecule	I_0	I_0^{fit}	I_0^{LPA}	Others I_0		
H ₂	17.33	–	19.47 ^a	–	19.20 ^d	19.26 ^f
N ₂	65.88	–	66.93 ^a	–	83.00 ^d	81.84 ^f
O ₂	74.36	52.87	65.44 ^a	–	96.50 ^d	95.02 ^f
H ₂ O	61.31	42.07	50.53 ^a	40.68 ^b	72.00 ^d	72.46 ^f
CO	73.59	–	–	–	85.90 ^b	–
CO ₂	73.44	49.91	–	–	89.60 ^b	–
CH ₄	37.49	32.23	34.09 ^a	21.20 ^b	42.50 ^d	–
C ₂ H ₂	46.82	33.42	48.27 ^a	53.13 ^b	57.80 ^d	–
C ₂ H ₄	42.52	32.22	42.13 ^a	27.93 ^b	51.30 ^d	49.93 ^f
C ₃ H ₆	43.23	–	40.97 ^a	–	–	50.05 ^f
CH ₃ OH	52.81	–	–	–	62.20 ^d	–
CH ₃ NH ₂	63.33	–	–	–	–	–
Adenine	56.23	–	–	69.06 ^c	73.90 ^e	71.40 ^g
Guanine	58.37	–	–	71.58 ^c	78.25 ^e	75.00 ^g
Cytosine	57.19	–	–	69.60 ^c	73.22 ^e	74.60 ^g
Thymine	57.44	–	–	70.00 ^c	74.09 ^e	76.10 ^g
Uracil	59.91	–	–	73.13 ^c	76.77 ^e	–
DNA	62.68	–	–	–	86.74 ^g	81.5 ^g

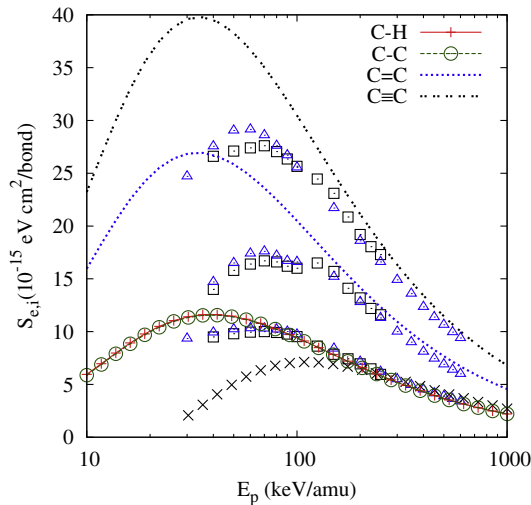


Fig. 3. Stopping cross section for protons colliding with a C–H (red solid line with a + symbol), C–C (green long dashed line with a Δ symbol), C=C (blue dotted line), and C \equiv C bond (black double-dotted line) as obtained with the I_{0i} values of Table 2. The symbols represent experimental data obtained from Reynolds et al. [35] and Park and Zimmerman [36]. See text for discussion. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

3.2.2. Stopping cross section of small molecules

In Fig. 4 we present the results for the molecular stopping cross section for protons colliding with H₂, O₂, H₂O, and C₂H₂ molecules obtained by using the averaged values for I_{0i} from Table 2 for each molecular bond in Eqs. (3), (14), and (17). We compare our results with experimental data from Refs. [41,36,44,38–40,42,43] adapted from Helmut Paul's compilation [45]. For energies above that of the maximum of S_e , we have good agreement when comparing to the experimental data, as well as a good agreement with the maxima position for S_e , for $E_p > E_p^{max}$, despite of our fixed projectile charge assumption. For projectile energies below the maximum, the first Born approximation does not account for the whole contribution to S_e . However, we present it to show that our approach does not have the logarithmic divergence characteristic of the Bethe expression, Eq. (1). The higher Born terms plus corrections due to electron

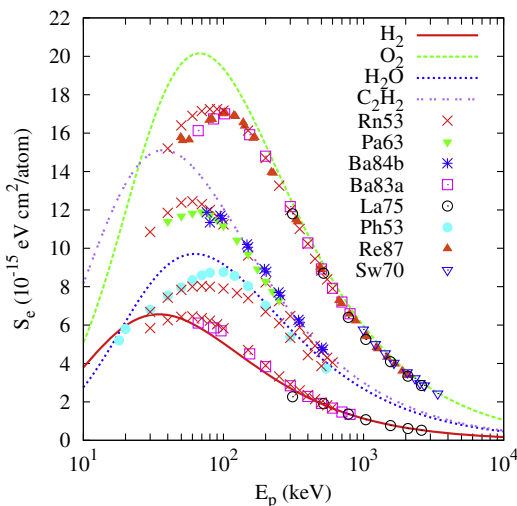


Fig. 4. Stopping cross section for protons colliding with H₂ (solid line), O₂ (dashed line), H₂O (dotted line), and acetylene (C₂H₂) molecules (double-dot line). The experimental data are from: Ba83a [38], La75 [39], Ph53 [40], Rn53 [41], Re87 [42], Sw70 [43], Pa63 [36], and Ba84b [44] adapted from the compilation by Helmut Paul [45].

charge exchange should provide a better comparison to experiment as the projectile energy is reduced. As in Fig. 3, we expect the use of a projectile charge as a function of the projectile velocity would provide a better agreement to the experimental data. Note that for protons colliding with H₂ our model should be corrected for scattering of identical particles at low collision energies. We expect this is the reason why our results have a different slope and maximum with a better agreement in the high energy collision region for H₂.

In Fig. 5, we show the results for methane, ethylene and carbon dioxide, obtained by the same procedure. Our results are compared to experimental data from Refs. [46,41,36,47] showing again a good agreement.

3.2.3. Stopping cross section of nucleobases

To assess the validity of the proposed averaged ρ_i and I_{0i} values, we consider nucleobases for which there is no explicit FSGO optimization of molecule parameters. Thus, the averaged mean excitation energies from Table 2 were used in Eq. (14) to determine the stopping cross sections for protons colliding with the following nucleobases: guanine (C₅H₅N₅O₆), cytosine (C₄H₅N₃O), thymine (C₅H₆N₂O₂), adenine (C₅H₅N₅), and uracil (C₄H₄N₂O₂). See Table 4 for the number of orbitals used in the construction of these molecules.

The results for the stopping cross section for protons colliding with adenine, guanine, cytosine, thymine, and uracil are shown in Fig. 6 which each curve has been shifted by 50×10^{-15} eV cm₂ units, respect to each other, in the y-axis to avoid clustering of the data. In the same figure, we compare with the theoretical results of Tan et al. [13], represented with symbols and obtained using Lindhard's dielectric theory. The agreement is excellent for the energy region of validity of the first Born approximation. Note that Tan's original data are reported for the stopping power, while we are showing the stopping cross section, thus a density is involved. Since we do not know the density and phase state of the molecule, we normalize their results to ours at the highest energy available (10^4 keV). With this, it is interesting to note that the slopes for the stopping cross sections for all these nucleobases are in excellent agreement. In our case, the maximum of the stopping cross section is the same for the five nucleobases and is around a projectile energy of 50 keV, while Tan's results are at 100 keV.

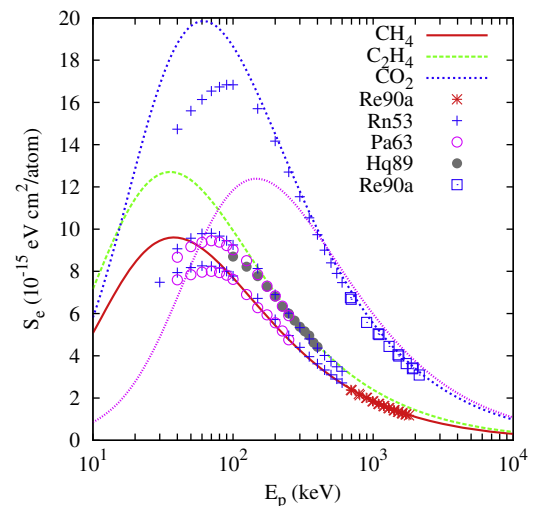


Fig. 5. Stopping cross section for protons colliding with methane (solid line), ethylene (dashed line), and CO₂ (dotted line). The short-dash dot line for CO₂ is obtained with the molecular I_0 value from Table 3. See text for discussion. The experimental data are from: Rn53 [41], Re90a [46], Pa63 [36], and Hq89 [47] adapted from the compilation by Helmut Paul [45].

Table 4
Number of orbitals used in the construction of these molecules.

Orbital	Adenine	Cytosine	Guanine	Thymine	Uracile	DNA
C (1s ²)	5	4	5	5	4	20
N (1s ²)	5	3	5	2	2	7
O (1s ²)	–	1	1	2	2	13
P _L (1s ²)	–	–	–	–	–	8
P _K (2s ²)	–	–	–	–	–	2
C–O	–	–	–	–	–	8
C=O	–	2	2	4	4	4
C–H	2	2	1	4	2	20
C–C	1	1	1	2	1	11
C=C	2	2	2	2	2	4
N–C	6	4	7	4	4	12
N=C	6	2	4	–	–	6
N–H	3	3	4	2	2	3
O–H	–	–	–	–	–	4
P–O	–	–	–	–	–	6
P=O	–	–	–	–	–	4
LP (N)	5	3	5	2	2	7
LP (O)	–	2	2	4	4	26

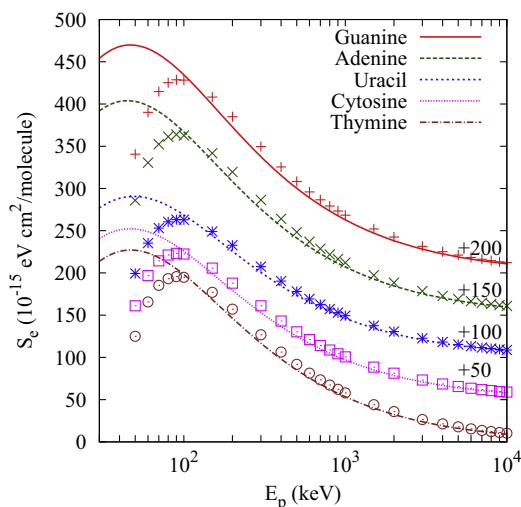


Fig. 6. Stopping cross section for protons colliding with five nucleobases: Adenine, Guanine, Cytosine, Thymine, and Uracil. The symbols are the theoretical data from Tan et al. [13].

Although the molecular I_0 values from Table 3 for these nucleobases are almost equal, one would expect an equal curve for S_e for projectile energies above the maximum. We note in Fig. 6 that this is not the case in the low energy region around the maximum due to the different bond contributions in these molecules. However at high projectile energies, the proton stopping cross sections for the 5 nucleobases are indistinguishable, as already reported by Sauer et al. [9] from the molecular mean excitation energy analysis. Thus caution is recommended when concluding that similar values for I_0 would give same ranges and stopping cross section since S_e might differ in the low energy collision region due different molecular composition, Barkas and low energy collision effects.

Let us consider a DNA nucleotide built by a pair of phosphate, two sugars, and one pair of thymine-adenine nucleotides [13,8]. This nucleotide has the molecular formula $C_{20}H_{27}N_7O_{13}P_2$ (see Table 4 to see the number of orbitals for its construction). The result is shown in Fig. 7 and as we can see the curve obtained with our model has a good agreement for proton energies above the maximum, when compared to the theoretical results of Abril et al. [8] (dashed line) and Tan et al. [13] (open circles), both results were obtained using a dielectric approach. Again, we have normalized Abril and Tan results to our results at the highest projectile energy

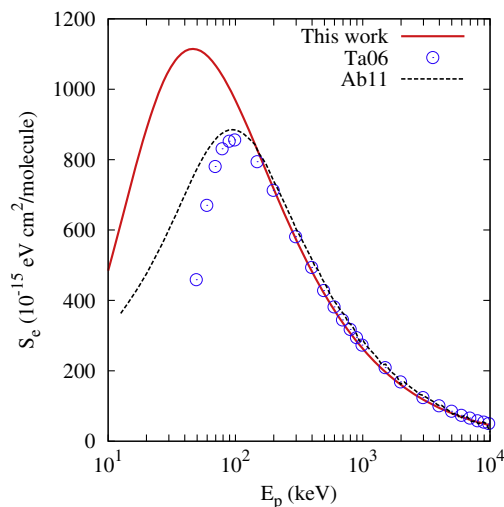


Fig. 7. Stopping power cross section for protons colliding with DNA (Thymine-Adenine pair plus two phosphate groups and two sugars). Solid line, our results; Abril et al. [8], dashed line; Tan et al. [13], open circles.

(10⁴ keV) since we do not have a density target number. The agreement is good and the slope of both curves agrees for projectile energies where the first Born approximation is valid. Again, our maximum is around a projectile energy of 50 keV while Tan's et al. and Abril's et al. is around 100 keV. Also, Tan's theoretical results obtained with Lindhard's theory seem to have Bethe's characteristic logarithmic divergence at low energies (< 30 keV).

All our previous results are obtained with the assumption that the projectile charge is frozen during the slowing down process. A more realistic description of the electron transfer process is required for the projectile energy below the maximum of the stopping cross section. However, we already see that our results are in good to excellent agreement for projectile collision energies larger than 100 keV, where the first Born approximation is valid and where the proton charge is almost unity.

3.3. Universal scaled molecular stopping cross section

Finally, from Eq. (1) we see that the molecular mean excitation energy obtained as a logarithmic weighted sum is only valid for high projectile energies. So this molecular mean excitation energy, when used in Eq. (14) for the molecular equivalent version, would not give a proper description of the stopping cross section in the projectile intermediate energy region. This is observed in Fig. 5 for the case of CO₂ where we show the stopping cross section when use of the molecular mean excitation energy from Table 3 is made (short-dotted line). The agreement at large projectile energies is good when compared to the Bragg sum rule or to the experiment. However, in the intermediate energy region its predictions are lower than the experimental data. Thus, caution is recommended when use of the molecular mean excitation energy is used to describe intermediate to low projectile collision energies stopping power cross sections.

Experimentally, however, the shape of the stopping cross section suggest that our universal curve could serve to obtain a molecular angular frequency or molecular mean excitation energy that would describe the stopping cross section. We then proceed to let I_0 be an adjustable parameter in Eq. (14) for the whole molecular contribution and fit it to the experimental data. Interestingly, the procedure produces an I_0^{fit} that adjust the experimental data within less than 1% of error. The obtained adjusted I_0^{fit} is given in

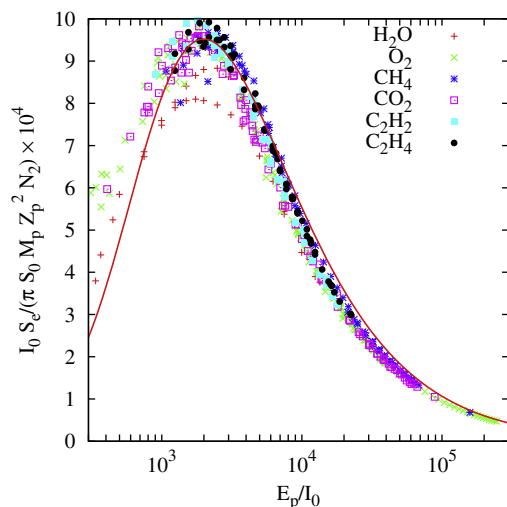


Fig. 8. Experimental scaled stopping power cross section for protons colliding with H₂O, O₂, CH₄, CO₂, C₂H₂, and C₂H₄ as a function of E_p/I_0^{fit} by using I_0^{fit} from Table 3 corresponding to the experimental fit. See text for discussion. The solid line is the universal curve, RHS of Eq. (14). Experimental points are scaled according to the LHS of Eq. (14) from Helmut Paul's compilation [45].

Table 3. The values obtained are within the same order of magnitude as those of the Bragg sum rule.

By using the adjusted I_0^{fit} value we can scale the experimental data to a single curve, equivalent to Eq. (17). In Fig. 8, we show the results of this procedure when applied to the experimental data compilation of Helmut Paul [45] for the same set of molecular targets of Figs. 4 and 5, e.g. H₂O, CO₂, CH₄, H₂O, C₂H₂, and C₂H₄. The scaled behavior between all these experimental data adjust very well to a single scaled curve for $E_p/I_0^{\text{fit}} > 10^3$. At lower projectile energies, effects on the projectile state charge start to be present.

4. Conclusions

In this work, we have shown that a Bragg sum rule for molecular core, bond, and lone-pair orbitals, provides a good description for the electronic stopping cross section if a proper model of the molecular structure is used. The molecular structure FSGO model gives, in a natural way, the core, bond, and lone-pair orbital description parameters of a molecule. Using a harmonic oscillator approach and the FSGO model, we found analytical expressions for the angular frequency (or the equivalent orbital mean excitation energy) and the orbital electronic stopping cross section for molecules, in the spirit of Bragg's rule. This orbital Bragg rule takes into account the molecular characteristics of the stopping cross section not present in the standard atomic version. Thus, we report values for the orbital mean excitation energy parameter for core, bond, and lone-pair orbitals of some characteristic molecules and nucleobases in the gas phase within the HO-FSGO model.

Our approach allows to obtain the stopping cross section for molecules containing H, C, N, O, and P atoms which are of atmospheric, astrophysical, and biological interest.

The theoretical approach allows us to find a scaling, universal behavior for the electronic stopping cross section that depends on the angular frequency. Within this approach, we compare our results with theoretical and experimental data finding good to excellent agreement for the energy regions of validity of the first Born approximation. This scaling behavior applies from the peak of the stopping cross section to higher projectile energies. For lower projectile collision energies, a projectile charge description is required to account for the neutralization processes in the

projectile. A universal scaled curve is derived and confirmed by the experimental data.

We conclude that a molecular mean excitation energy, as obtained by a Bragg-like logarithmic formula, would not describe properly the scaling behavior. The scaling characteristics of the electronic stopping cross sections, is obtained through a molecular mean excitation energy or molecular angular frequency parameter. Work is in progress to connect the molecular angular frequency to a mean excitation energy outside of the HO model in order to compare to ab initio mean excitation energies.

Acknowledgement

This work was supported by DGAPA-UNAM through grant PAPIIT-IN-101-611. RCT would like to thank Prof. S. A. Cruz for helpful discussions during sabbatical stay at UAM-I.

References

- [1] N. Bohr, On the theory of the decrease of velocity of moving electrified particles on passing through matter, *Philos. Mag.* 25 (1913) 10–31.
- [2] H. Bethe, Zur theorie des durchgangs schneller korpuskularstrahlen durch materie, *Ann. Phys.* 397 (3) (1930) 325–400, <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19303970303>. URL <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19303970303>.
- [3] J. Odgershede, *Propagator Methods*, John Wiley & Sons, Inc., 2007, <http://dx.doi.org/10.1002/9780470142943.ch3>. pp. 201–239 (Chapter 3).
- [4] J. Odgershede, P. Jorgensen, An order analysis of the particle-hole propagator, *J. Chem. Phys.* 66 (4) (1977) 1541–1556, <http://dx.doi.org/10.1063/1.434118>. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/66/1541/1>.
- [5] S. Kamakura, N. Sakamoto, H. Ogawa, H. Tsuchida, M. Inokuti, Mean excitation energies for the stopping power of atoms and molecules evaluated from oscillator-strength spectra, *J. Appl. Phys.* 100 (6) (2006) 064905, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2345478>. URL <http://link.aip.org/link/?JAP/100/064905/1>.
- [6] M. Inokuti, Inelastic collisions of fast charged particles with atoms and molecules the bethe theory revisited, *Rev. Mod. Phys.* 43 (1971) 297–347, <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.43.297>. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.43.297>.
- [7] A. Besemer, H. Paganetti, B. Bednarz, The clinical impact of uncertainties in the mean excitation energy of human tissues during proton therapy, *Phys. Med. Biol.* 58 (4) (2013) 887, <http://stacks.iop.org/0031-9155/58/i=4/a=887>.
- [8] I. Abril, R. García-Molina, C.C. Denton, I. Kyriakou, D. Emfietzoglou, Energy loss of hydrogen and helium-ion beams in dna: calculation based on a realistic energy-loss function of the target, *Radiat. Res.* 175 (2) (2011) 247.
- [9] S.P.A. Sauer, J. Odgershede, J.R. Sabin, Mean excitation energies for biomolecules: glycine to DNA, *Adv. Quantum Chem.* 62 (2011) 215–242, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-386477-2.00011-5>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123864772000115>.
- [10] J. Odgershede, J.R. Sabin, Bragg rule additivity of bond stopping cross sections, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 42 (1) (1989) 7–10.
- [11] P. Sigmund, Kinetic theory of particle stopping in a medium with internal motion, *Phys. Rev. A* 26 (1982) 2497–2517, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.26.2497>. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.26.2497>.
- [12] J. Lindhard, M. Scharff, Energy loss in matter by fast particles of low charge, *Kgl. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.* 27 (1953) 15.
- [13] Z. Tan, Y. Xia, M. Zhao, X. Liu, Electronic stopping power for proton in amino acids and protein in 0.0510 meV range, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 266 (9) (2008) 1938–1942.
- [14] R. Kreutz, W. Neuwirth, W. Pietsch, Analysis of electronic stopping cross sections of organic molecules, *Phys. Rev. A* 22 (1980) 2606–2616, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.22.2606>. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.22.2606>.
- [15] D.I. Thwaites, Departures from bragg's rule of stopping power additivity for ions in dosimetric and related materials, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 69 (1) (1992) 53–63.
- [16] R.E. Christoffersen, D. Spangler, G.G. Hall, G.M. Maggiora, Ab initio calculations of large molecules using molecular fragments: evaluation and extension of initial procedures, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8526.
- [17] Y. Belkova, Y. Teplova, Energy loss of light ions in different carbon compounds, *J. Surf. Invest.* 4 (2) (2010) 248–250, <http://dx.doi.org/10.1134/S1027451010020138>. URL <http://dx.doi.org/10.1134/S1027451010020138>.
- [18] Y. Belkova, Y. Teplova, Violation of the additivity rule for the ion energy loss in hydrocarbons, *J. Surf. Invest.* 5 (2) (2011) 225–227, <http://dx.doi.org/10.1134/S1027451011030062>. URL <http://dx.doi.org/10.1134/S1027451011030062>.
- [19] R. Cabrera-Trujillo, S.A. Cruz, J. Souillard, Bond stopping cross sections for protons incidents on molecular targets within the olpa/fsgo implementation of the kinetic theory, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 93 (1994) 166.
- [20] A.A. Frost, Floating spherical gaussian orbital model of molecular structure. i. Computational procedure. lih as an example, *J. Chem. Phys.* 47 (10) (1967) 3707.
- [21] A.A. Frost, Floating spherical gaussian orbital model of molecular structure. ii. One and two electron pair system, *J. Chem. Phys.* 47 (10) (1967) 3714.

- [22] A.A. Frost, Floating spherical gaussian orbital model of molecular structure. iii. First-row atom hydrides, *J. Chem. Phys.* 72 (4) (1968) 1289.
- [23] A.A. Frost, R.A. Rouse, Floating spherical gaussian orbital model of molecular structure. iv. Hydrocarbons, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (8) (1968) 1965.
- [24] S.Y. Chu, A.A. Frost, Floating spherical gaussian orbital model of molecular structure. viii. second-row atom hydrides, *J. Chem. Phys.* 54 (2) (1971) 760.
- [25] S.Y. Chu, A.A. Frost, Floating spherical gaussian orbital model of molecular structure. ix. Diatomic molecules of first-row and second row-atoms, *J. Chem. Phys.* 54 (2) (1971) 764.
- [26] D.E. Meltzer, J.R. Sabin, S.B. Trickey, Calculation of mean excitation energy and stopping cross section in the orbital local plasma approximation, *Phys. Rev. A* 41 (1990) 220–232, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.41.220>.
- [27] W.H. Bragg, R. Kleeman, Xxxix. On the particles of radium and their loss of range in passing through various atoms and molecules, *Philosophical Magazine Series 6* 10 (57) (1905) 318–340, <http://dx.doi.org/10.1080/14786440509463378>. www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786440509463378.
- [28] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, New York, 1985.
- [29] E. Montenegro, S. Cruz, C. Vargas-Aburto, A universal equation for the electronic stopping of ions in solids, *Phys. Lett. A* 92 (4) (1982) 195–202, [http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601\(82\)90532-1](http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601(82)90532-1).
- [30] R. Cabrera-Trujillo, Stopping power in the independent-particle model: harmonic oscillator results, *Phys. Rev. A* 60 (1999) 3044.
- [31] R. Cabrera-Trujillo, Projectile isotope effects on stopping power: harmonic oscillator approach, *Nucl. Instr. Meth. B* 149 (1999) 228.
- [32] R. Cabrera-Trujillo, J.R. Sabin, Y. Ohrn, E. Deumens, N. Stolterfoht, Mass scaling laws due to isotopic effect in the energy loss of He^{2+} colliding on h, d, and t, *Phys. Rev. A* 83 (2011) 012715.
- [33] R. Cabrera-Trujillo, P. Apell, J.R. Sabin, Why does the maximum in the stopping cross section for protons occur at approximately 100 keV most of the time?, *AIP Conf Proc.* 680 (2003) 86.
- [34] P.B. Sabin, J.R. Sabin, Effects of confinement on mean excitation energy, *Int. J. Quantum Chem.* 82 (6) (2001) 277–281, <http://dx.doi.org/10.1002/qua.1050>.
- [35] H.K. Reynolds, D.N. Dunbar, W.A. Wenzel, W. Whaling, The stopping cross section of gases for protons, 30–600 keV, *Phys. Rev.* 92 (1953) 742.
- [36] J.T. Park, E.J. Zimmerman, Stopping cross sections of some hydrocarbon gases for 40–250 keV protons and helium ions, *Phys. Rev.* 131 (1963) 1611–1618, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.131.1611>.
- [37] M.J. Berger, J.S. Coursey, M.A. Zucker, J. Chang, NIST stopping-power and range tables for electrons, protons, and helium ions, Online, available <<http://www.nist.gov/pml/data/star/index.cfm>> 2013 (15.05.2013)
- [38] H. Baumgart, W. Arnold, H. Berg, E. Huttel, G. Clausnitzer, Proton stopping powers in various gases, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 204 (23) (1983) 597–604, [http://dx.doi.org/10.1016/0167-5087\(83\)90093-5](http://dx.doi.org/10.1016/0167-5087(83)90093-5). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167508783900935>.
- [39] R.A. Langley, Stopping cross sections for helium and hydrogen in H_2 , N_2 , O_2 , and H_2S (0.3–2.5 meV), *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3575–3583, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3575>. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.12.3575>.
- [40] J.A. Phillips, The energy loss of low energy protons in some gases, *Phys. Rev.* 90 (1953) 532–537, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.90.532>. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.90.532>.
- [41] H.K. Reynolds, D. Dunbar, W. Wenzel, W. Whaling, The stopping cross section of gases for protons, 30–600 keV, *Phys. Rev.* 92 (3) (1953) 742.
- [42] G. Reiter, H. Baumgart, N. Kniest, E. Pfaff, G. Clausnitzer, Proton and helium stopping cross sections in N_2 , O_2 , no and N_2O , *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 27 (2) (1987) 287–292, [http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(87\)90567-2](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(87)90567-2). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168583X87905672>.
- [43] J. Swint, R. Prior, J. Ramirez, Energy loss of protons in gases, *Nucl. Instr. Meth.* 80 (1) (1970) 134–140, [http://dx.doi.org/10.1016/0029-554X\(70\)90308-3](http://dx.doi.org/10.1016/0029-554X(70)90308-3). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0029554X70903083>.
- [44] H. Baumgart, W. Arnold, J. Gnzl, E. Huttel, A. Hofmann, N. Kniest, E. Pfaff, G. Reiter, S. Tharraketta, G. Clausnitzer, Proton and helium stopping cross sections in gaseous hydrocarbon compounds, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 5 (1) (1984) 1–9, [http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(84\)90561-5](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(84)90561-5). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168583X84905615>.
- [45] H. Paul, Stopping power for light ions, Online, available <http://www.exphys.uni-linz.ac.at/stopping/> 2009
- [46] G. Reiter, N. Kniest, E. Pfaff, G. Clausnitzer, Proton and helium stopping cross sections in H_2 , he, N_2 , O_2 , ne, ar, kr, xe, CH_4 and CO_2 , *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 44 (4) (1990) 399–411, [http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(90\)90001-B](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(90)90001-B). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168583X9090001B>.
- [47] A.K.M.M. Haque, A. Mohammadi, H. Nikjoo, Stopping power for low-energy protons, *J. Phys. D Appl. Phys.* 22 (8) (1989) 1196. <http://stacks.iop.org/0022-3727/22/i=8/a=027>.

Bibliografía

- [1] N. Bohr. On the theory of the decrease of velocity of moving electrified particles on passing through matter. *Phil. Mag.*, 25(1913):10–31.
- [2] H. Paul, O. Geithner, and O. Jäket. The influence of stopping powers upon dosimetry for radition therapy with energetic ions. *Advances in Quantum Chemistry*, 52(2007):289–305.
- [3] A. Besemer, H. Paganetti, and B. Bednarz. The clinical impact of uncertainties in the mean excitation energy of human tissues during proton therapy. *Phys. Med. Biol.*, 58(2013):887–902.
- [4] N. Bohr. On the decrease of velocity of swiftly moving electrified particles in passing through matter. *Phil. Mag.*, 30(1915):581–612.
- [5] H. A. Bethe. Zur theorie des durchgangs schneller korpuskularstrahlen durch materie (theory of the passage of fast corpuscular rays through matter). *Ann. Phys. (Leipzig)*, 397(1930):325–400.
- [6] H. Ammi, R. Zemih, S. Mammeri, and M. Allab. Mean excitation energies extracted from stopping power measurements of protons in polymers by using the modified Bethe-Bloch formula. *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*, 230(2005):68–72.
- [7] John R. Sabin and Jens Oddershede. Status of the calculation of the energy loss of swift ions in molecules. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 64(1992):678–683.
- [8] J. Simons. How very low-energy (0.1-2 eV) electrons cause DNA strand breaks. *Advances in Quantum Chemistry*, 52(2007):171.

-
- [9] A. Akar, H. Gümus, and N. T. Okumusoglu. Total electron stopping powers and CSDA-Ranges from 20 eV to 10 MeV electron energies for components of DNA and RNA. *Advances in Quantum Chemistry*, 52(2007):277.
- [10] S. P. A. Sauer, J. Oddershede, and J. R. Sabin. Mean excitation energies for biomolecules: Glycine to DNA. *Advances in Quantum Chemistry*, 62(2011).
- [11] Jens Oddershede and John R. Sabin. Bragg rule additivity of bond stopping cross sections. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 42(1989):7–10.
- [12] Z. Tan, Y. Xia, M. Zhao, and X. Liu. Iproton stopping power in a group of bioorganic compounds over the energy range of 0.05–10 MeV range. *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*, 248(2006):1–6.
- [13] I. Abril, R. García-Molina, C. C. Denton, Kyriakou I, and D. Emfietzoglou. Energy loss of hydrogen and helium-ion beams in DNA: Calculation based on a realistic energy-loss function of the target. *Radiat. Res.*, 175(2011):247.
- [14] R. Kreutz, W. Neuwirth, and P. Pietch. Analysis of electronic stopping cross sections of organic molecules. *Phys. Rev. A*, 22(1980):2606–2616.
- [15] D. I. Thwaites. Departures from Bragg's rule of stopping power additivity for ions in dosimetric and related materials. *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B.*, 69(1992):53–63.
- [16] R. E. Christoffersen, D. Spangler, G. G. Hall, and G. M. Maggiora. Ab initio calculations on large molecules using molecular fragments. Generalization and characteristics of floating spherical Gaussian basis sets. *J. Am. Chem. Soc.*, 95(1973):8325–8332.
- [17] W. H. Bragg and R. Kleeman. XXXIX. On the particles of radium and their loss of range in passing through various atoms and molecules. *Phil. Mag. Series*, 10(1905):318–340.
- [18] Y. Belkova and Y. Teplova. Energy loss of light ions in different carbon compounds. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Technique*, 4(2010):248–250.

-
- [19] Y. Belkova and Y. Teplova. Violation of the additivity rule for the ion energy loss in hydrocarbons. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 5(2011):225–227.
- [20] R. Cabrera-Trujillo, S.A. Cruz, and J. Soullard. Bond stopping cross sections for protons incident on molecular targets within the olpa/fsgo implementation of the kinetic theory. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 93(1994):166 – 174.
- [21] A. A. Frost. Floating Spherical Gaussian Orbital Model of molecular structure. I. Computational procedure. LiH as an example. *J. Chem. Phys*, 47(1967):3707.
- [22] D.E. Meltzer, J.R. Sabin, and S.B. Trickey. Calculation of mean excitation energy and stopping cross section in the orbital local plasma approximation. *Phys. Rev. A*, 41(1990):220–232.
- [23] P. Sigmund. Kinetic theory of particle stopping in a medium with internal motion. *Phys. Rev. A*, 26(1982).
- [24] E. Montenegro, S. Cruz, and C. Vargas-Aburto. A universal equation for the electronic stopping of ions in solids. *Phys. Lett. A*, 92(1982):195.
- [25] S.A. Cruz. On the energy loss of heavy ions in amorphous materials. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 88(1986):159.
- [26] J.J. Sakurai and J. Napolitano. *Modern quantum mechanics*. Person Education, 2011.
- [27] E. Bonderup. *Lecture Notes: Penetration of Charged Particles through matter*. Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus, 1974.
- [28] Herbert Goldstein, Charles Poole, and John Safko. *Classical Mechanics*. Addison-Wesley, 3era. ed. edition, 2000.
- [29] E. Fermi and E. Teller. *Phys. Rev.*, 72(1947):399.
- [30] J. Lindhard and M. Scharff. Energy loss in matter by fast particles of low charge. *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.*, 27(1953):15.

-
- [31] J. Lindhard and M. Scharff. *Phys. Rev.*, 124(1953):178.
- [32] O. B. Firsov. *Sov. Phys. JETP*, 9(1959):1076.
- [33] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley and Sons, New York, 1970.
- [34] Milton Abramowitz and Irene A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables, New York*. Dover Publications, 1972.
- [35] M. S. Livingston, M. Stanley, and H. Bethe. Nuclear Physics. III: Nuclear Dynamics, Experimental. *Rev. Mod. Phys.*, 9(1937):245–390.
- [36] R. Cabrera-Trujillo. Stopping power in the independent-particle model: Harmonic oscillator results. *Phys. Rev. A*, 60(1999):3044–3052.
- [37] P. Sigmund and U. Haagerup. Bethe stopping theory for a harmonic oscillator and Bohr’s oscillator model of atomic stopping. *Phys. Rev. A*, 34(1986):892–910.
- [38] L. N. Trujillo López, C. Flores Martínez, and R. Cabrera Trujillo. Universal scaling behavior of molecular electronic stopping cross section for protons colliding with small molecules and nucleobases. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B*, 313(2013):5.
- [39] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon Press, New York, 1985.
- [40] R. Cabrera-Trujillo, J. R. Sabin, Y. Ohrn, E. Deumens, and N. Stolterfoht. Mass scaling laws due to isotopic effects in the energy loss of He²⁺ colliding with H, D, and T. *Phys. Rev. A*, 83(2011):012715.
- [41] A. A. Frost. Floating Spherical Gaussian Orbital Model of Molecular Structure. II. One and two electron pair system. *J. Chem. Phys.*, 47(1967):3714.
- [42] A. A. Frost. Floating Spherical Gaussian Orbital model of molecular structure. III. First-row atom hydrides. *J. Chem. Phys.*, 72(1967):1289.

- [43] A. A. Frost and R. A. Rouse. Floating Spherical Gaussian Orbital Model of Molecular Structure. IV. Hydrocarbons. *J. Amer. Chem. Soc.*, 90(1968):1965.
- [44] A. A. Frost. Floating Spherical Gaussian Orbital Model of molecular structure. VII. Borazane and Diborane. *J. Chem. Phys*, 18(1970):156.
- [45] San Y. Chu and A. A. Frost. Floating Spherical Gaussian Orbital model of molecular structure. VIII. Second-row atom hydrides. *J. Chem. Phys*, 54(1971):760.
- [46] San Y. Chu and A. A. Frost. Floating Spherical Gaussian Orbital model of molecular structure. IX. Diatomic molecules of first-row and second row-atoms. *J. Chem. Phys*, 54(1971):764.
- [47] J. L. Nelson and A. A. Frost. A Floating Spherical Gaussian Orbital model of molecular structure. X. C3 and C4 saturated hydrocarbons and cyclobutane. *J. Amer. Chem. Soc.*, 94(1972):3171.
- [48] P. B. Sabin and J. R. Sabin. Effects of confinement on mean excitation energy. *Int. J. Quantum Chem.*, 82(2001):277–281.
- [49] R. Cabrera-Trujillo. *Efectos de enlaces químicos en la sección de frenamiento de iones pesados a bajas energías*. Tesis de Maestría, UAM-Iztapalapa, 1994.
- [50] H. Paul. Stopping power for light ions. Online, 2009. Available <http://www.exphys.uni-linz.ac.at/stopping/>.
- [51] F. Besenbacher, H. H. Andersen, P. Hvelplund, and H. Knudsen. *Mat. Fys. Medd. K. Dan. Vidensk. Selsk*, 40(1979).
- [52] H. K. Reynolds, D. N. F. Dunbar, W. A. Wenzel, and W. Whaling. The stopping cross section of gases for protons, 30-600 kev. *Phys. Rev.*, 92(1953):742–748.
- [53] J. B. Swint, R. Prior, and J. Ramir. Energy loss of protons in gases. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 80(1970):134–140.
- [54] H. Baumgart, H. Berg, E. Huttel, E. Pfaff, and G. Reiter. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 215(1983):319.

- [55] A. Fukuda. *Phys. Med. Biol.*, 25(1980):877.
- [56] G. Reiter, N. Kniest, E. Pfaff, and G. Clausnitzer. Proton and helium stopping cross sections in H₂, He, N₂, O₂, Ne, Ar, Kr, Xe, CH₄ and CO₂. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 44(1990):399.
- [57] M.J. Berger, J.S. Coursey, M.A.Zucker, and J. Chang. NIST stopping power and range tables for electrons, protons and helium atoms. Online, 2013. Available <http://www.nist.gov/pml/data/star/index.cfm>.
- [58] R. Cabrera Trujillo, P. Apell, and J.R. Sabin. Why does the maximum in the stopping cross section for protons occur at approximately 100 keV most of the time? *AIP Conf. Proc.*, 680(2003):86–89.
- [59] S. Kamakura, N. Sakamoto, H. Ogawa, H. Tsuchida, and M. Inokuti. Mean excitation energies for the stopping power of atoms and molecules evaluated from oscillator-strength spectra. *J. Appl. Phys.*, 100(2006).
- [60] J. T. Park and E. J. Zimmerman. Stopping cross sections of some hydrocarbon gases for 40-250 keV protons and helium ions. *Phys. Rev.*, 131(1963):1611–1618.
- [61] James F. Ziegler. Online, 2013. <http://www.srim.org/SRIM>.
- [62] H. Baumgart, W. Arnold, H. Berg, E. Huttel, and G. Clausnitzer. Proton stopping in various gases. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 204(1983):597–604.
- [63] R. Langley. Stopping cross sections for helium and hydrogen in H₂, N₂, O₂ and H₂s (0.3-2.5 MeV). *Phys. Rev. B*, 12(1975):3575–3583.
- [64] N. Shiomi-Tsuda, N. Sakamoto, H. Ogawa, M. Tanaka, M. Saitoh, and U. Kitoba. Stopping powers of N₂ and O₂ for protons from 4.0 to 13.0 MeV. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 149(1999):17 – 24.
- [65] J. E. Brolley and F. L. Ribe. *Phys. Rev.*, 98(1955):1112.
- [66] G. Reiter, N. Kniest, E. Pfaff, and G. Clausnitzer. Proton and helium stopping cross sections in N₂, O₂, NO and N₂O. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 27(1987):287–292.

-
- [67] James A. Phillips. The energy loss of low energy protons in some gases. *Phys. Rev.*, 90(1953):532–537.
- [68] V. Dose and G. Sele. *Z. Phys.*, A272(1975):237.
- [69] A. K. Haque, A. Mohammadi, and H. Nikjoo. Stopping power for low energy protons. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 22(1989):1196.
- [70] H. Baumgart, H. Berg, E. Huttel, E. Pfaff, G. Reiter, and G. Clausnitzer. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2(1984).
- [71] H. Baumgart, W. Arnold, J. Günzl, and E. Huttel. Proton and helium stopping cross sections in gaseous hydrocarbon compounds. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 5(1984):1–9.
- [72] W. H. Barkas. *Nucl. Research Emulsions: Techniques and Theory*. Academic Press, 1953.
- [73] B. Grosswendt. Formation of ionization clusters in nanometric structures of propane-based tissue-equivalent gas or liquid water by electrons and alpha-particles. *Radiat. Environ. Biophys.*, 41(2002):103–112.