

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear



TESIS DOCTORAL

**Interacción de electrones secundarios y radicales con moléculas de
interés biológico**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Juan Carlos Oller González

Director
Gustavo García Gómez-Tejedor

Madrid, 2016

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Físicas

Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear



**Interacción de electrones secundarios y radicales
con moléculas de interés biológico**

Memoria presentada para optar al grado de doctor

por

Juan Carlos Oller González

Director: Gustavo García Gómez-Tejedor

Madrid, 2015

Agradecimientos

Son muchas las personas que me han prestado su apoyo durante la realización de los trabajos en los que se basa la presente tesis. A todas ellas debo agradecerles su ayuda en la presentación de esta memoria, y aquí deseo mencionar expresamente los esfuerzos de algunas de ellas.

Ante todo quiero expresar mi agradecimiento a mi director de tesis, Gustavo García Gómez-Tejedor, del que he tenido la gran fortuna de aprender mucho sobre las técnicas experimentales en el ámbito de la física molecular, además de haberme brindado la oportunidad de colaborar con un grupo de investigación excelente.

Agradezco a Jesús Marín Muñoz su ayuda en el desarrollo de parte de la electrónica de los sistemas experimentales, y a Antonio Muñoz Roldán su acertados comentarios y consejos sobre el contenido y la redacción de esta memoria.

A Paulo Limão-Vieira le tengo que agradecer su valiosa ayuda en la puesta a punto de los equipos experimentales.

Agradezco a Francisco Blanco Ramos, mi tutor académico, su inestimable ayuda en relación con los diversos procedimientos burocráticos de la universidad.

Este trabajo ha sido posible gracias a las facilidades que se me han ofrecido para utilizar las instalaciones y recursos del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), y del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

Esta memoria, junto con el material publicado en relación con ella, se ha realizado gracias a la financiación del Plan Nacional de Física, proyecto número FIS2009-10245 titulado *“Estudio de procesos atómicos y moleculares con aplicaciones en el uso biomédico de radiaciones”* y su posterior renovación dentro del Plan Nacional de Física, proyecto número FIS2012-31230 titulado *“Interacciones de la radiación a escala nanométrica y sus aplicaciones en radioterapia y radiodiagnóstico”*.

Resumen

En la presente tesis se han investigado las interacciones de electrones de baja energía (10-10000 eV) con varios tipos de moléculas de interés biológico. Se han medido las secciones eficaces totales de dispersión y los espectros de pérdida de energía por medio de diferentes aparatos, con errores experimentales inferiores al 5%. Además, se han calculado de forma teórica las secciones eficaces diferenciales e integrales mediante un método de potencial óptico basado en un modelo de átomos independientes, teniendo en cuenta los efectos de apantallamiento en el caso de blancos moleculares. Se ha comprobado la exactitud de estos cálculos comparándolos con los valores medidos para las secciones eficaces totales de dispersión de electrones, obtenidos mediante nuestros experimentos de transmisión de haz.

Se han estudiado los siguientes blancos de dispersión en el margen de energías de interés: hidrógeno molecular, agua, metano, tetrahidrofurano, pirimidina y pirazina. También se presenta el conjunto de resultados preliminares correspondiente a las interacciones de radicales iónicos con moléculas de nitrometano, obtenidas con un nuevo montaje experimental basado en la medida de tiempos de vuelo (TOF).

El presente estudio se centra principalmente en las medidas y la interpretación de los resultados. Los datos experimentales se han adquirido y analizado mediante un sistema automatizado de adquisición de datos desarrollado con LabVIEW, un lenguaje de programación gráfica. Después de una comparación crítica con las fuentes experimentales y teóricas disponibles, se ha elaborado un conjunto de datos colisionales de electrones autoconsistente para las moléculas anteriormente mencionadas.

La base de datos colisionales generada constituye una valiosa herramienta, ya que proporciona los parámetros de entrada para los métodos de simulación Monte Carlo desarrollados para describir la interacción de la radiación a nivel molecular. Estos códigos de simulación pueden ser de gran utilidad en aquellas aplicaciones biológicas y médicas que requieren modelos de deposición de energía a nivel microscópico.

Abstract

In this thesis, we have investigated low-energy electron and ion radical interactions (10–10000 eV) with some molecules of biological interest. Total scattering cross sections and energy loss spectra were measured by using different apparatus, with experimental errors within 5 %. Moreover, theoretical differential and integral cross sections have been calculated with an optical potential method based on an independent atom model, taking into account screening effects for molecular targets. The accuracy of these calculations has been checked by comparison with total electron scattering cross section data we have measured in our transmission beam experiments.

The scattering targets studied in the energy range of interest are molecular hydrogen, water, methane, tetrahydrofuran, pyrimidine and pyrazine. We also present the preliminary set of results corresponding to ion radical interactions with nitromethane molecules, obtained with a novel experimental setup based on time-of-flight (TOF) measurements.

The main focus of this study lies on the measurements and the interpretation of the results. Experimental data were taken and analyzed with an automatic data-acquisition system developed with LabVIEW, a graphical programming language. After a critical comparison with the available experimental and theoretical sources, self-consistent electron collisional data sets are recommended for the aforementioned molecules.

The collisional database generated is a valuable tool, as it provides input data for Monte Carlo simulation methods which have been developed to describe radiation interaction at the molecular level. These simulation codes can be very useful in biological and medical applications when microscopic energy deposition models are required.

Índice

Agradecimientos	III
Resumen	VII
Abstract	IX
1. Introducción	19
2. Equipos experimentales y sistemas de adquisición de datos	23
2.1. Espectrómetro de electrones	25
2.1.1. Diseño y características técnicas	25
2.1.2. Sistema de adquisición de datos	28
Calibración de la tarjeta de adquisición	31
2.2. Equipo analizador de colisiones mediante electrones confinados magné- ticamente	34
2.2.1. Diseño y características técnicas	34
2.2.2. Formación del pulso y electrónica de detección	38
2.2.3. Sistema de adquisición de datos	40
2.3. Remodelación del analizador de colisiones mediante confinamiento mag- nético	47
2.3.1. Características del nuevo diseño	47
2.3.2. Sistema de adquisición de datos	49
3. Interacción de electrones: medidas y resultados	59
3.1. Secciones eficaces totales	60
3.2. Espectros de pérdida de energía	61
3.3. Secciones eficaces de ionización	61
3.4. Cálculos teóricos: método IAM-SCAR	63
3.5. Hidrógeno	65
3.6. Agua	76
3.7. Material equivalente a tejido	88
3.8. Tetrahidrofurano	97

ÍNDICE

3.9. Pirimidina	107
3.10. Pirazina	119
4. Interacción de radicales con moléculas de interés biológico	125
4.1. Nuevo sistema experimental para la espectrometría de masas de tiempo de vuelo	127
4.1.1. Diseño y características técnicas	127
4.1.2. Procedimiento y configuración experimental	130
4.1.3. Sistema de adquisición de datos	131
4.2. Resultados y discusión	134
5. Conclusiones	139
Referencias	141
Participación en proyectos de investigación	151
Ponencias en congresos	153
Lista de publicaciones	157

Lista de figuras

2.1.	Esquema típico de un sistema de adquisición de datos basado en un PC	24
2.2.	Sistema experimental utilizado para medir secciones eficaces totales y pérdida de energía	25
2.3.	Interfaz de usuario del programa LabVIEW para la adquisición de datos del espectrómetro de electrones	30
2.4.	Programa LabVIEW para la adquisición de datos del espectrómetro de electrones. Pantalla de calibración de los convertidores A/D y D/A de la tarjeta de adquisición DAQ-2501	31
2.5.	Interfaz de usuario del programa LabVIEW para la medida de curvas de atenuación, desarrollado para el espectrómetro de electrones.	32
2.6.	Representación esquemática del aparato de dispersión de electrones confinados magnéticamente	35
2.7.	Foto del equipo de dispersión de electrones confinados magnéticamente	36
2.8.	Esquema electrónico del preamplificador utilizado en las medidas con el sistema de dispersión de electrones confinados magnéticamente	39
2.9.	Conexiones entre la tarjeta NI USB-6259 y el equipo analizador de colisiones	41
2.10.	Interfaz de usuario del programa LabVIEW para la medida de espectros de pérdida de energía, desarrollado para el analizador de colisiones confinado magnéticamente	43
2.11.	Interfaz de usuario del programa LabVIEW para la medida de curvas de atenuación, desarrollado para el analizador de colisiones mediante confinamiento magnético	44
2.12.	Parámetros de configuración para la medida y el cálculo de la sección eficaz total de dispersión de electrones	45
2.13.	Analizador de colisiones mediante confinamiento magnético: fichero Excel con las medidas de una curva de atenuación y el cálculo de la sección eficaz total de dispersión de electrones	46
2.14.	Esquema del nuevo diseño del analizador de colisiones mediante confinamiento magnético	47
2.15.	Foto del nuevo diseño del analizador mediante confinamiento magnético	48

LISTA DE FIGURAS

2.16. Esquema de conexiones entre la tarjeta de adquisición de datos NI PCI-6259 y el nuevo diseño del analizador de colisiones mediante confinamiento magnético	50
2.17. Interfaz de usuario del programa LabVIEW para la medida de espectros de pérdida de energía, desarrollado para el nuevo diseño del analizador de colisiones mediante confinamiento magnético	52
2.18. Nuevo diseño del analizador de colisiones mediante confinamiento magnético: diagrama de tiempos de las señales empleadas para la obtención de espectros de pérdida de energía	53
2.19. Interfaz de usuario del programa LabVIEW para la medida de curvas de atenuación, desarrollado para el nuevo diseño del analizador de colisiones	54
2.20. Nuevo diseño del analizador de colisiones mediante confinamiento magnético: cronograma de las señales empleadas para la medida de las curvas de atenuación	55
2.21. Parámetros de configuración para la medida y el cálculo de la sección eficaz total de dispersión de electrones	56
2.22. Nuevo diseño del analizador de colisiones: fichero Excel con las medidas de una curva de atenuación y el cálculo de la sección eficaz total de dispersión de electrones	57
3.1. Sistema experimental utilizado para medir secciones eficaces de ionización	62
3.2. Espectro de pérdida de energía para electrones de 1 keV en hidrógeno .	68
3.3. Sección eficaz total de dispersión de electrones en hidrógeno	69
3.4. Proporción entre secciones eficaces elástica y total	72
3.5. Poder de frenado para electrones en hidrógeno. Comparativa con valores del NIST	72
3.6. Distribución de pérdida de energía para electrones en agua	78
3.7. Comparativa de secciones eficaces de dispersión de electrones en agua .	80
3.8. Gráfica de Fano para sección eficaz total de dispersión de electrones en agua	83
3.9. Poderes de frenado por unidad de masa para electrones en agua. Comparativa	87
3.10. Espectro de pérdida de energía para electrones de 750 eV atravesando material equivalente a tejido	91
3.11. Secciones eficaces integrales medidas y calculadas para dispersión de electrones en material equivalente a tejido	92
3.12. Poder de frenado por unidad de masa para electrones en material equivalente a tejido	93
3.13. Ejemplo típico de espectro de pérdida de energía correspondiente a la dispersión de electrones por THF	98

3.14. Sistema experimental para determinar las secciones eficaces de ionización parcial y total por impacto de electrones	99
3.15. Secciones eficaces de dispersión de electrones en THF	101
3.16. Espectro de masas de los fragmentos de iones, derivados a partir de los espectros de tiempo de vuelo, para una energía de los electrones incidentes de 1000 eV	102
3.17. Secciones eficaces de ionización totales y parciales por impacto de electrones en THF	104
3.18. Distribución promedio de la energía de los electrones secundarios generados en THF, para energías del electrón incidente por encima de 100 eV	105
3.19. Componentes paralela y perpendicular de la velocidad y la energía cinética de un electrón dispersado elásticamente	109
3.20. Ejemplo típico de curva de transmisión en vacío y para 1.5 mTorr de pirimidina	110
3.21. Ejemplo de curvas de atenuación correspondientes a la dispersión de electrones por pirimidina	112
3.22. Secciones eficaces totales correspondientes a la dispersión de electrones por pirimidina	115
3.23. Ejemplo de una sección eficaz diferencial elástica a 30 eV	117
3.24. Secciones eficaces totales experimentales correspondientes a la dispersión de electrones por pirazina	121
3.25. Comparación de las secciones eficaces totales correspondientes a la pirimidina y la pirazina	122
4.1. Esquema del montaje experimental del espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF)	127
4.2. Esquema eléctrico de la fuente del haz de aniones empleada en el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF)	128
4.3. Montaje experimental del espectrómetro de masas de tiempo de vuelo	129
4.4. Interfaz de usuario del programa LabVIEW para la adquisición de datos del espectrómetro de masas de tiempo de vuelo	133
4.5. Análisis de tiempo del haz de iones negativos medido con el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF)	135
4.6. Análisis de tiempo de la fragmentación inducida en las moléculas de nitrometano mediante transferencia de electrones desde los aniones de oxígeno	136

Lista de tablas

2.1.	Conexiones entre la tarjeta de adquisición de datos ADLINK DAQ-2501 y el espectrómetro de electrones	29
2.2.	Conexiones entre la tarjeta de adquisición de datos NI USB-6259 y el analizador de colisiones mediante confinamiento magnético	41
2.3.	Conexiones entre la tarjeta de adquisición de datos NI PCI-6259 y el nuevo diseño del analizador de colisiones mediante confinamiento magnético	51
3.1.	Sección eficaz total de dispersión de electrones por moléculas de hidrógeno	73
3.2.	Sección eficaz total de dispersión de electrones por moléculas de hidrógeno. Continuación	74
3.3.	Secciones eficaces recomendadas de dispersión de electrones en hidrógeno y poderes de frenado	75
3.4.	Secciones eficaces integrales de dispersión de electrones en agua obtenidas en este estudio	81
3.5.	Secciones eficaces de dispersión recomendadas en agua y poder de frenado	86
3.6.	Secciones eficaces integrales y poderes de frenado para electrones en material equivalente a tejido	96
3.7.	Secciones eficaces integrales de dispersión de electrones en THF obtenidas en este estudio	103
3.8.	Secciones eficaces de ionización parcial y total por impacto de electrones en THF	106
3.9.	Secciones eficaces de dispersión recomendadas en pirimidina	118
4.1.	Conexiones entre la tarjeta de control y adquisición de datos NI PCI-6602 y el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo	131

1

Introducción

El estudio de las interacciones de la radiación con los constituyentes biológicos fundamentales, con un enfoque a nivel molecular, ha suscitado un creciente interés en los últimos años, en particular tras los estudios pioneros de Sanche y otros autores sobre la generación de roturas de cadena en el ADN por electrones de baja energía [1,2].

Las nuevas técnicas de radioterapia basadas en la radiación con haces de iones y el uso de nanopartículas como radiosensibilizadores, concentran la deposición de energía alrededor de volúmenes reducidos donde se generan abundantes especies secundarias, entre las que se encuentran electrones y radicales. Se ha comprobado que estas especies secundarias son más capaces de provocar daños que la radiación primaria, debido a que pueden desencadenar procesos físico-químicos que determinan el daño por radiación en términos de alteraciones de la estructura molecular (tales como rotura de enlaces, ionización y formación de iones negativos, por mencionar algunos). En este contexto, recientemente se han desarrollado códigos de simulación Monte Carlo evento a evento [3], junto con los procedimientos de modelización multiescala [4], con el propósito de simular el efecto de la radiación en volúmenes reducidos y su correlación con el daño observado. La mejora en la exactitud de estos modelos requiere una considerable cantidad de datos de interacción que deben obtenerse de los experimentos y de la teoría.

1. Introducción

Para describir los efectos de radiación a nivel molecular es esencial determinar por medios experimentales y cálculos teóricos, en un rango completo de energías, los respectivos parámetros de interacción de electrones y otras especies secundarias. Entre estos parámetros figuran los espectros de pérdida de energía y las secciones eficaces diferenciales e integrales, además de las secciones eficaces parciales en los casos en que se producen disociaciones neutras o generación de radicales. Dada la gran cantidad de constituyentes moleculares de los tejidos biológicos, la obtención de los parámetros de interacción por métodos experimentales constituye una ingente tarea que debe ser abordada en diferentes etapas sucesivas.

Con estas consideraciones en mente, nos proponemos abordar el estudio de la interacción de electrones y otras especies secundarias con diversas moléculas de interés biológico, con el objetivo de obtener, por métodos experimentales y teóricos, los parámetros colisionales que permiten simular el efecto de la radiación a nivel molecular. Hemos centrado nuestro estudio en un conjunto representativo de moléculas que, por su tamaño y propiedades físico-químicas, son fácilmente accesibles para su experimentación con los métodos del actual estado del arte.

Objetivos

La presente tesis se enmarca dentro de la línea de investigación que tiene por objetivo el estudio de los procesos de interacción de la radiación con sistemas de interés biológico, en particular las interacciones de electrones secundarios y radicales con blancos moleculares.

Para abordar nuestro estudio se han empleado diferentes equipos experimentales. Uno de los principales objetivos generales de esta tesis ha consistido en el diseño y desarrollo de un sistema de control y adquisición de datos que ha permitido automatizar los procesos de medida, además de incorporar funciones de análisis de los datos obtenidos.

Hemos enfocado nuestro estudio, en una primera fase, a la interacción de electrones con pequeñas moléculas de interés biológico, tales como el hidrógeno molecular, el agua o el metano. El agua es una de las moléculas más importantes de los sistemas biológicos, mientras que el metano se utiliza en las mezclas gaseosas empleadas como material equivalente a tejido, que sirve como referencia para el estudio de los efectos de la radiación en el tejido vivo. Los objetivos específicos de esta fase han consistido en la medida de secciones eficaces totales y espectros de pérdida de energía de las tres moléculas estudiadas.

En una segunda fase se ha abordado el estudio de la interacción de electrones con biomoléculas más complejas, concretamente el tetrahidrofurano, la pirimidina y la pirazina. El tetrahidrofurano (C_4H_8O) es una biomolécula de gran interés debido a que posee una estructura similar a la de los componentes del azúcar del ADN y el ARN [5]. Las siguientes moléculas estudiadas ha sido la pirimidina ($C_4H_4N_2$, 1, 3-*diazina*), que está presente en diversas bases de ADN y ARN, y la pirazina ($C_4H_4N_2$, 1, 4-*diazina*), que es su isómero de alta simetría de mayor interés. Esta fase se ha desarrollado de acuerdo con los siguientes objetivos específicos:

- Medida de espectros de pérdida de energía y de secciones eficaces totales de dispersión y de ionización en tetrahidrofurano (THF).
- Medida de secciones eficaces totales y espectros de pérdida de energía en pirimidina y pirazina.

La última parte de este trabajo está dedicada a la interacción de radicales negativos con blancos moleculares de interés biológico. Con este propósito se ha desarrollado un nuevo sistema experimental para la espectrometría de masas de tiempo de vuelo, y se ha realizado un primer estudio de la interacción de un haz aniónico con moléculas de nitrometano, CH_3NO_2 . El objetivo específico de esta fase ha sido la medida y análisis de las especies iónicas inducidas en el proceso de colisión.

La estructura de la presente tesis se articula siguiendo los objetivos fundamentales anteriormente descritos. En primer lugar, en el capítulo 2 se muestra una descripción detallada de los equipos experimentales empleados para realizar las medidas referidas en este trabajo. Se presta especial atención a los sistemas de control y adquisición de datos que han permitido automatizar los procesos de medida, cuyo diseño y desarrollo constituye uno de los objetivos generales de esta tesis.

A continuación, en el capítulo 3 se describirán las medidas realizadas mediante el estudio de la atenuación de haces de electrones. Estos experimentos permiten determinar los datos colisionales más importantes, es decir, la sección eficaz total y el espectro de pérdida de energía. En algunos materiales hemos podido medir también la sección eficaz de ionización. Los experimentos se han realizado con diversas moléculas de interés en biología, en concreto con hidrógeno molecular, agua, metano, tetrahidrofurano, pirimidina y pirazina.

Las secciones eficaces determinadas experimentalmente se han comparado con los resultados obtenidos mediante cálculos teóricos. En los casos en que es posible se incluyen datos de la bibliografía para comparar con los nuestros, realizando un análisis

1. Introducción

detallado del grado de concordancia o discrepancia existente entre los diferentes conjuntos de datos.

En el capítulo 4 se describe un nuevo sistema experimental para la espectrometría de masas de tiempo de vuelo (TOF), y se presentan los resultados correspondientes al estudio de los fragmentos iónicos inducidos por la colisión de un haz aniónico con moléculas de nitrometano.

Por último, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones derivadas del presente trabajo, junto con algunas perspectivas y sugerencias de cara a futuras investigaciones.

2

Equipos experimentales y sistemas de adquisición de datos

En este capítulo se describen los equipos empleados para la obtención de los resultados experimentales que se presentan en esta tesis. En la sección 2.1 se describe un espectrómetro de electrones utilizado para la medida de secciones eficaces y espectros de pérdida de energía de electrones, preferiblemente entre 100 eV y 10 keV . En la sección 2.2 se describe un sistema para la medida de secciones eficaces de dispersión de electrones, basado en un fuerte confinamiento magnético del haz, para energías entre 8 y 500 eV . Finalmente, en la sección 2.3 se detalla un nuevo diseño del sistema anterior, con objeto de mejorar la resolución en energía (y por tanto la resolución angular). Esta mejora permitirá medir secciones eficaces integrales elásticas e inelásticas y diferenciales.

En la descripción de los equipos, además de detallar el diseño y de las características técnicas, se hace especial énfasis en los sistemas de control y adquisición de datos que se han desarrollado para automatizar dichos equipos, ya que constituyen una parte importante del trabajo que se ha llevado a cabo para la elaboración de esta tesis.

2. Equipos experimentales y sistemas de adquisición de datos

La automatización de las medidas es una parte importante del método experimental, ya que permite aumentar la reproducibilidad de los ensayos y disminuir el tiempo invertido en realizarlos. Además se consigue aumentar la fiabilidad del método experimental, minimizando los errores debidos al factor humano.

Para la automatización de los sistemas experimentales se han utilizado diversas tarjetas de adquisición de datos con conexión a bus PCI o USB, todas compatibles con el software de programación LabVIEW (National Instruments Inc.). Se trata de un entorno de programación gráfica de gran implantación que se ha convertido en un estándar en el ámbito industrial y científico, ya que está soportado por la mayoría de fabricantes de instrumentación electrónica. En la figura 2.1 se muestra una configuración típica de un sistema de adquisición de datos basado en un PC.

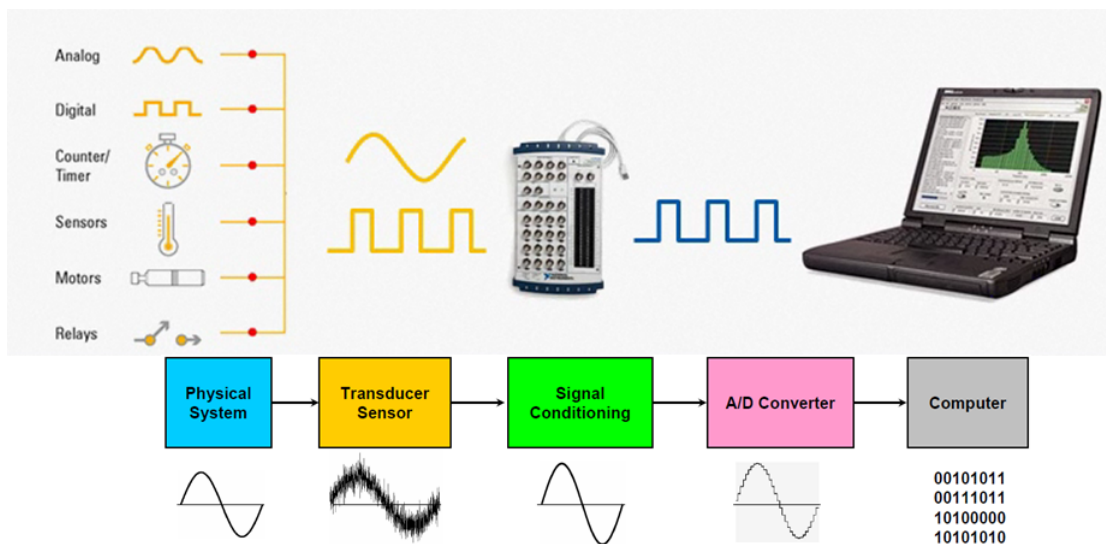


Figura 2.1: Esquema típico de un sistema de adquisición de datos basado en un PC. La instalación del hardware y el software adecuados permite desarrollar un sistema de medida flexible, adaptado a las necesidades de cada experimento.

Los programas desarrollados en LabVIEW, además de automatizar el control y la adquisición de los datos, también incorporan en algunos casos funcionalidades añadidas que permiten el análisis de los datos en tiempo real. Entre estas funcionalidades se encuentra la posibilidad de ajustar los datos experimentales a una función prefijada, así como el cálculo de las secciones eficaces totales de dispersión de electrones.

2.1. Espectrómetro de electrones

2.1.1. Diseño y características técnicas

En esta sección se describe en detalle el sistema experimental cuya configuración se muestra en la figura 2.2. El haz primario de electrones, emitido por un filamento de tungsteno polarizado negativamente (cátodo), se colima en un haz de 1 mm de diámetro y se desvía mediante una combinación de placas electrostáticas y campos magnéticos transversales, con lo que se controla su dirección y se reduce su dispersión energética, permitiendo una resolución en energías de 0.5 eV . Modificaciones posteriores han permitido resoluciones de 0.1 eV .

El diafragma utilizado para colimar el haz es de 0.7 mm de diámetro y se ha colocado a 5 mm de la apertura de entrada en la cámara. El ánodo se conecta a tierra a través de un integrador de corriente, que controla la corriente total emitida durante las medidas.

La cámara de colisión que contiene el gas en estudio tiene un tubo de 75 mm de longitud, delimitado por dos aperturas. La apertura de entrada tiene 1 mm de diámetro, mientras que a la salida se han utilizado diferentes diámetros (1, 2 y 3 mm) de acuerdo con los requerimientos experimentales. Con esta geometría el diámetro del haz es más pequeño que las aperturas de la celda de gas, con lo que se evitan problemas indeseados de enfoque provocados por el plasma generado en las regiones próximas a las aperturas.

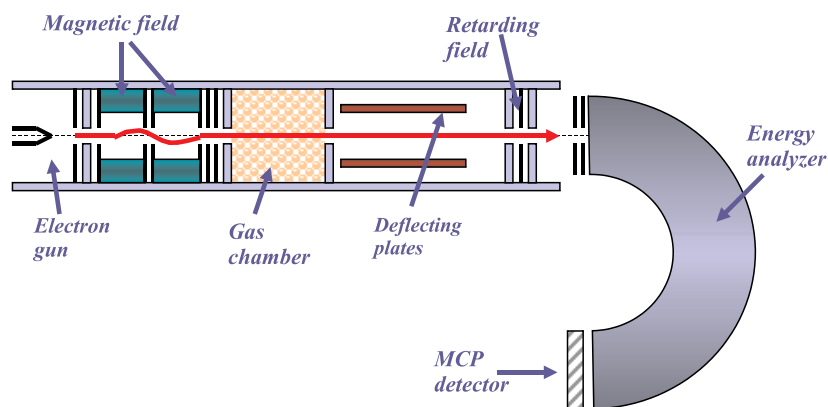


Figura 2.2: Sistema experimental utilizado para medir secciones eficaces totales y pérdida de energía. Dibujo esquemático para resaltar los principales componentes utilizados.

2. Equipos experimentales y sistemas de adquisición de datos

Las corrientes habituales de operación están en el orden de 10^{-13} a 10^{-14} A. La presión del gas en la cámara se mide con un error menor del 1 % mediante un manómetro de capacitancia absoluta (MKS Baratron 127A), y se puede modificar desde 0.1 hasta 20 *mTorr* en función de las necesidades experimentales. La presión en la región del analizador de energía y del detector es menor que 10^{-6} *Torr*.

La totalidad de la cámara de colisión se pone a un potencial negativo, y la energía cinética de los electrones en la cámara se define como la diferencia entre el potencial aplicado al cátodo y el potencial aplicado a la cámara donde tiene lugar la atenuación del haz. Este método nos permite bajar la energía del haz de electrones hasta 50 eV sin necesidad de apantallamiento para evitar campos eléctricos y magnéticos parásitos.

Los electrones emergentes de la cámara de colisión son desviados con un cuadrupolo electrostático que selecciona el ángulo de análisis. Posteriormente su energía es analizada mediante la combinación de un campo eléctrico retardador y un analizador electrostático de energías de tipo hemisférico. Finalmente son detectados a la salida del analizador mediante un detector multiplicador de electrones. En estos experimentos se han utilizado dos tipos de estos detectores: en algunos montajes se ha empleado una placa microcanal doble con una ganancia de 10^3 por etapa amplificadora, y en otros se ha optado por un multiplicador de canal continuo (channeltron) con una ganancia de 10^7 , dependiendo de los requerimientos de la medida. La frecuencia de recuento típica utilizada es del orden de 10^3 s^{-1} en medidas de secciones eficaces totales y del orden de 10^4 s^{-1} en medidas de espectros de pérdida de energía.

La resolución en energía del analizador es del 0.5 % que, combinada con el campo eléctrico retardador colocado previamente, permite obtener una resolución constante en energía de 0.5 eV en todo el intervalo de energías considerado. A medida que se ha mejorado el sistema experimental se ha ido mejorando la resolución en energía. El ángulo de aceptación del analizador es del orden de 10^{-5} *sr*.

El sistema de bombeo diferencial se consigue con dos bombas turbo moleculares de 70 y 250 litros por segundo respectivamente, que permiten una presión de fondo de 10^{-8} *Torr*. La presión en el cañón de electrones y en la zona del analizador de energía se mantiene durante las medidas por debajo de 10^{-6} *Torr*.

Análisis de errores

La mayor fuente de error en las medidas está asociada a la dificultad para discriminar los electrones dispersados en el ángulo de aceptación del analizador, dificultad que está relacionada con la resolución angular y la resolución en energía. La resolución en

energía utilizada en estos experimentos es suficiente para discriminar los electrones que han sido dispersados inelásticamente de los dispersados elásticamente en direcciones próximas a la del haz incidente.

A modo de ejemplo, en la figura 3.2 (página 68) se muestra un espectro de electrones de 1 *keV* transmitidos a través de hidrógeno molecular a una presión de 15 *mTorr*, y puede apreciarse la buena discriminación de los electrones procedentes de colisiones inelásticas. Dada la imposibilidad de distinguir los electrones dispersados elásticamente de los transmitidos, la única forma de minimizar su efecto consiste en disminuir el ángulo de aceptación del analizador.

Una forma precisa de evaluar la contribución de la componente elástica en la medida consiste en realizar simulaciones Monte Carlo del transporte de electrones en la celda de gas utilizando como parámetros las secciones eficaces diferenciales e integrales de dispersión. Este procedimiento nos permite estimar el error relativo introducido en las medidas de las secciones eficaces totales por los electrones dispersados en el ángulo de aceptación del detector. Los errores calculados en las simulaciones parecen crecer exponencialmente con la energía, alcanzando un valor máximo del 3% para energías incidentes de 5 *keV*.

2. Equipos experimentales y sistemas de adquisición de datos

2.1.2. Sistema de adquisición de datos para el espectrómetro de electrones

Hardware

Para el control y lectura de la instrumentación asociada al espectrómetro de electrones se ha utilizado una tarjeta de adquisición para bus PCI, modelo DAQ-2501 (ADLINK Technology Inc.) Sus principales características son las siguientes:

- 4 salidas analógicas (convertidor D/A de 12 bits de resolución).
- 8 entradas analógicas (400 kS/s) de 14 bits.
- 24 canales de entradas/salidas digitales (TTL).
- 2 contadores/temporizadores de 16 bits.
- Generación de forma de onda arbitraria.

La fuente de alto voltaje (modelo Bertan 325) se controla de forma remota por medio de una señal externa, generada mediante la tarjeta de adquisición DAQ-2501 y controlada mediante un programa desarrollado con LabVIEW 8.0. La salida de la fuente puede programarse desde 0 hasta el máximo voltaje admitido (5 kV) mediante la aplicación de un voltaje de control de 0 a -5 V . El voltaje de control se aplica a través de un conector BNC situado en el panel trasero de la fuente.

Para la generación de la señal de control de la fuente se utilizan dos señales analógicas de la tarjeta DAQ-2501, que proporcionan un nivel fijo de referencia y una señal variable, respectivamente. Ambas señales se conectan a un módulo electrónico externo que incorpora un divisor de tensión, cuya función es generar a la salida la señal de control con el nivel de precisión adecuado.

La electrónica de detección y formación de pulsos asociada al espectrómetro genera pulsos TTL que son detectados mediante uno de los contadores de la tarjeta DAQ-2501, configurado para realizar el recuento de impulsos durante el tiempo que está activa su señal de *gate* (señal de habilitación).

Para registrar los valores de presión se utiliza un manómetro modelo PR4000 (MKS Instruments), cuya salida se conecta a una de las entradas analógicas de la tarjeta de adquisición.

En la tabla 2.1 se muestran las conexiones entre la tarjeta de adquisición y los componentes electrónicos del espectrómetro de electrones.

Pin	Nombre	Rango	Descripción	Conexiones
1	AO_0	0–10 V	Voltaje de referencia (fijo)	Pin 5 (AI_0) y sumador
2	AO_1	0–10 V	Escalón de voltaje	Pin 6 (AI_1) y divisor
5	AI_0	0–10 V	Lectura del voltaje de referencia	Pin 1 (A0_0)
6	AI_1	0–10 V	Lectura del escalón de voltaje	Pin 2 (A0_1)
3	A0_2	0–5 V	Genera la señal de <i>gate</i> para el contador GPTC0	Pin 17 (GPTC0_GATE)
17	GPTC0_GATE	0–5 V	Señal de <i>gate</i> para GPTC0	Pin 3 (A0_2)
16	GPTC0_SRC	0–5 V	Lectura de los pulsos del detector	Pulsos de salida del detector
7	AI_2	0–10 V	Lectura del manómetro PR4000	Pin 3 del conector EXTERN del PR4000

Tabla 2.1: Descripción de los pines utilizados en la tarjeta ADLINK DAQ-2501.

Software para la medida de espectros de pérdida de energía

En la figura 2.3 se muestra la interfaz de usuario del programa, que ha sido implementado mediante el entorno de programación LabVIEW 8.0 y el driver suministrado por la empresa ADLINK para su tarjeta de adquisición, modelo DAQ-2501. En el ejemplo se muestra un espectro de pérdida de energía de electrones de 50 eV en tetrahidrofurano (THF) donde se observan los picos elásticos, inelásticos y la distribución energética de los electrones secundarios generados por ionización.

La aplicación permite al usuario configurar una rampa de voltaje que varía el potencial de retardo V_R del espectrómetro. Para cada valor del escalón de voltaje el programa realiza el recuento de los pulsos del detector durante un tiempo de adquisición especificado por el usuario. El usuario puede configurar el número de barridos, en cada uno de los cuales se efectúa una rampa completa de voltaje. Cada barrido consta a su vez de un total de 4096 escalones de voltaje, que proporcionan una resolución adecuada para los rangos totales de voltaje empleados en un barrido.

2. Equipos experimentales y sistemas de adquisición de datos

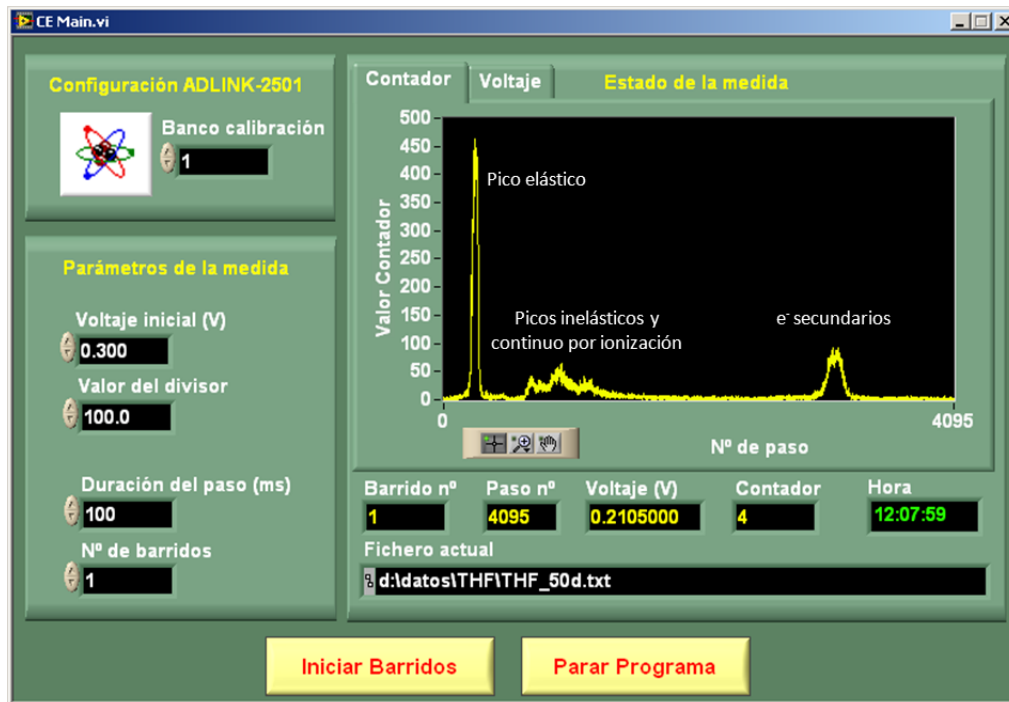


Figura 2.3: Interfaz de usuario del programa LabVIEW para la adquisición de datos del espectrómetro de electrones. En la gráfica se muestra un espectro de pérdida de energía de electrones de 50 eV en tetrahidrofurano (THF).

El programa muestra en sendas gráficas la evolución de la rampa de voltaje y de la intensidad del haz para el barrido actual. Los datos adquiridos en cada barrido (voltaje, número de pulsos) se guardan en un fichero de texto independiente delimitado por tabuladores, que se genera añadiendo un sufijo (que indica el número de barrido) al nombre de fichero especificado por el usuario. Cuando finaliza el número de barridos programado se genera un fichero global en el que se acumula la estadística de los diferentes barridos. El fichero consta de tres columnas con el siguiente formato:

- La primera y segunda columna guardan, respectivamente, el valor medio y la desviación estándar para cada valor de voltaje de la rampa, con el objeto de minimizar y cuantificar el error asociado a las fluctuaciones del voltaje de control aplicado.
- La tercera columna almacena, para cada valor de voltaje, la suma total de las cuentas registradas en los diferentes barridos realizados.

Calibración de la tarjeta de adquisición

El proceso de calibración tiene como objetivo minimizar los errores en la medida y en la generación de señales analógicas. Puesto que dichos errores pueden variar con el tiempo y la temperatura, es recomendable realizar periódicamente una calibración de la tarjeta antes de iniciar la adquisición de las medidas.

La tarjeta de adquisición DAQ-2501 tiene incorporada una función de autocalibración, de modo que por software se pueden medir y corregir casi todos los errores de calibración sin necesidad de conexiones de señales externas, voltaje de referencia o dispositivos de medida. Los nuevos valores calibrados se almacenan en una memoria de tipo EEPROM dentro de la propia tarjeta. Se pueden almacenar hasta tres conjuntos distintos de valores calibrados, cada uno de los cuales se asigna a una determinada zona de memoria denominada banco de calibración. La posibilidad de almacenar varias calibraciones permite utilizar la tarjeta en diferentes entornos experimentales sin necesidad de repetir el proceso de autocalibración.

En la figura 2.4 se muestra la interfaz de usuario que permite realizar el proceso de calibración. En la pantalla se visualizan, para el banco de calibración seleccionado, los valores de ganancia y *offset* del convertidor analógico-digital y de los cuatro canales de conversión de digital a analógico.

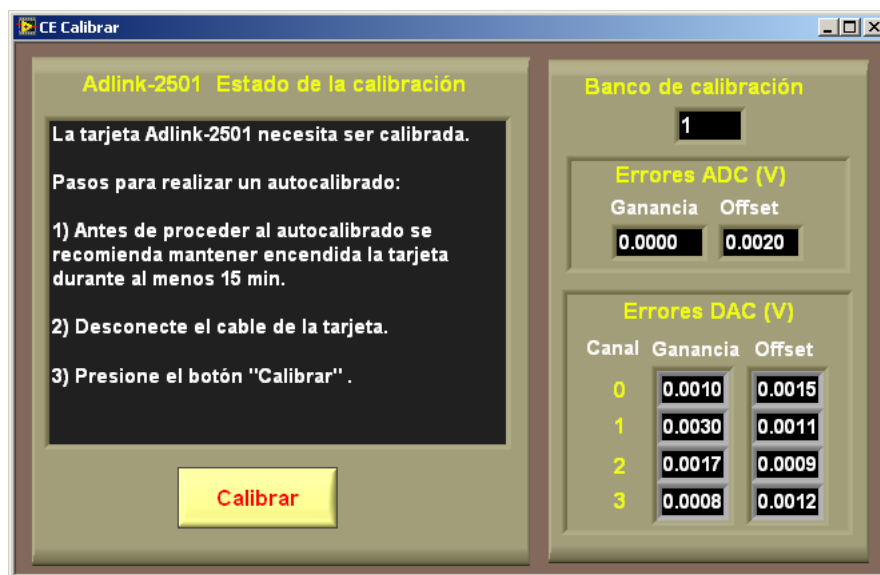


Figura 2.4: Pantalla de calibración de los convertidores A/D y D/A de la tarjeta de adquisición de datos DAQ-2501.

2. Equipos experimentales y sistemas de adquisición de datos

Software para la medida de secciones eficaces totales de dispersión

La aplicación ha sido desarrollada con LabVIEW 8.0 (figura 2.5), y permite al usuario fijar un determinado valor para el voltaje que controla el potencial de retardo V_R . Una vez fijado el valor del potencial de retardo, el usuario debe ir variando manualmente la presión del gas en la cámara de colisión, con objeto de obtener un conjunto de valores (presión, intensidad de haz) que definen una curva de atenuación. Para cada punto de la curva se realiza el recuento de los pulsos procedentes del detector mediante uno de los contadores de la tarjeta de adquisición DAQ-2501. La duración de cada medida es configurable por el usuario.

Los controles que permiten configurar los parámetros para la medida y el cálculo de la sección eficaz se muestran en la figura 2.5.

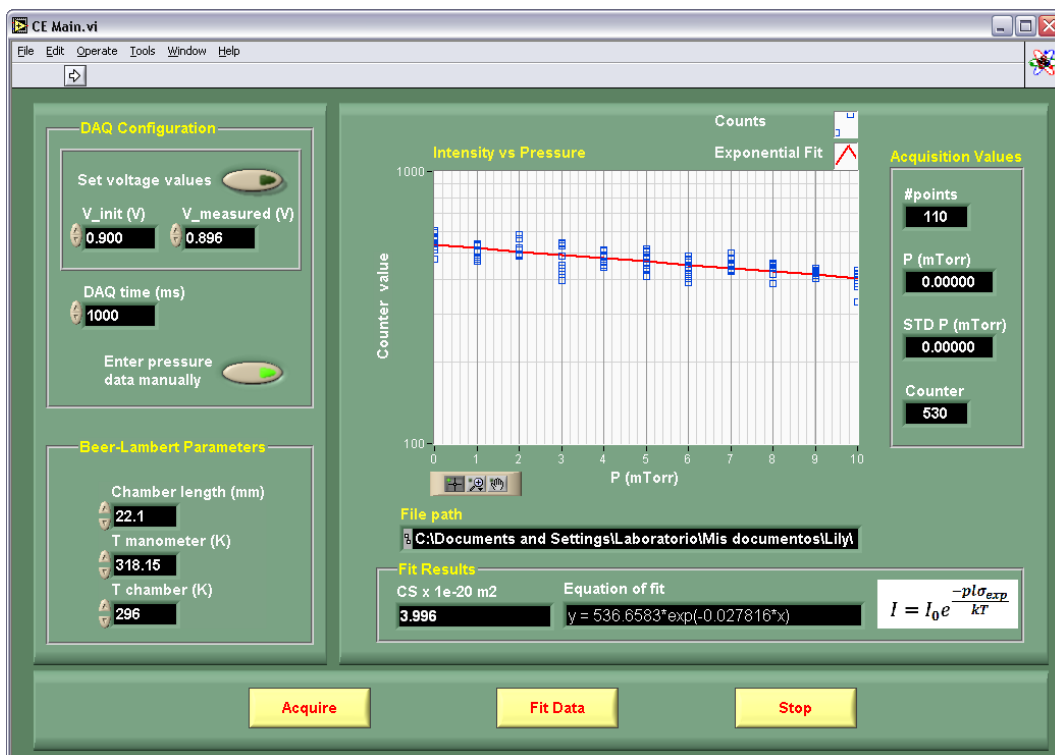


Figura 2.5: Interfaz de usuario del programa LabVIEW para la medida de curvas de atenuación y el cálculo de secciones eficaces de dispersión, desarrollado para el espectrómetro de electrones.

Las curvas de atenuación se obtienen adquiriendo un conjunto de valores (presión, intensidad de haz) mientras se varía manualmente la densidad del gas en la cámara de colisión. Finalmente los valores experimentales se ajustan a una función exponencial $I(p)$, de la cual se obtiene la sección eficaz total de dispersión de acuerdo a la ley de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-nl\sigma_{exp}} = I_0 e^{-pl\sigma_{exp}/kT} \quad (2.1)$$

Donde I_0 es la intensidad del gas sin atenuación (en vacío), p es la densidad del gas de la cámara, $l = 141,3 \text{ mm}$ es la longitud efectiva de la cámara de colisión, k es la constante de Boltzmann y $T = \sqrt{T_c T_m}$ es la temperatura del gas en Kelvin calculada teniendo en cuenta el efecto de transpiración térmica [6] entre el manómetro a $T_m = 318 \text{ K}$ y la cámara de colisión a T_c .

Una vez seleccionados los parámetros de configuración de la medida, el usuario puede adquirir los puntos de medida pulsando el botón *Acquire*. Durante el tiempo de duración de cada medida el programa lee de forma continua la presión proporcionada por el manómetro. Al finalizar cada medida se guarda automáticamente en fichero el valor medio y la desviación estándar de la presión, así como el número de pulsos detectados. El fichero de salida consta de tres columnas delimitadas por tabuladores para facilitar su importación mediante una hoja de cálculo.

El botón *Fit Data* de la interfaz de usuario (figura 2.5) permite al usuario realizar un ajuste de los datos experimentales a una función exponencial, definida a partir de la ecuación 2.1. Los parámetros de configuración, los resultados del ajuste y el valor calculado para la sección eficaz total se guardan en un fichero de texto, cuyas columnas están identificadas mediante una línea de cabecera.

2.2. Equipo analizador de colisiones mediante electrones confinados magnéticamente

2.2.1. Diseño y características técnicas

El diseño de este aparato experimental, construido en el Instituto de Física Fundamental (CSIC) en Madrid, se basa en el confinamiento magnético de un haz de electrones desde su entrada en la cámara de colisión hasta su análisis energético. Debido al campo magnético en dirección axial, tanto los electrones dispersados como los que no han sufrido dispersión son guiados en la misma dirección de avance mientras que se retiene toda la información sobre su energía y ángulo de dispersión, hasta que son detectados conjuntamente tras el análisis de sus energías.

El campo magnético B es simplemente un medio de transportar el electrón a lo largo del eje central, sin modificar su ángulo y energía tras la colisión, hasta alcanzar el final de la cámara de colisión. En la zona del analizador y del potencial de retardo (RPA), el campo magnético independiente B_{RPA} gobierna las trayectorias de las partículas y permite alterar el confinamiento del haz (radio de giro del movimiento perpendicular de los electrones). De este modo se pueden seleccionar qué electrones deben analizarse dependiendo del tipo de sección eficaz que se desea medir. En principio, esta disposición experimental hace posible llevar a cabo medidas absolutas simultáneas de los electrones dispersados para (casi) todos los ángulos de una manera similar a la descrita en [7].

En la figura 2.6 se muestra un diagrama esquemático del aparato, y en la figura 2.7 una foto del mismo. Está formado por tres regiones separadas (cañón de electrones, cámara de colisión y región del analizador-detector), las cuales están conectadas por orificios de 1 mm y 2.3 mm, y entre las que se ha establecido un sistema de vacío diferencial por medio de dos bombas turbomoleculares situadas bajo el cañón de electrones y encima del sistema de detección, con una velocidad nominal de bombeo de unos 450 l/s (Turbovac 450, Leybold Heraeus, Germany) y 70 l/s (V-70, Varian, Italy), respectivamente. Con estas bombas se alcanza una presión de fondo en los compartimentos del detector y del cañón de electrones del orden de 10^{-7} mbar, que puede incrementarse a 10^{-6} mbar durante las medidas, según se desprende de las lecturas de dos manómetros de ionización utilizados para monitorizar la presión. Los tres compartimentos están rodeados por solenoides que se controlan de forma independiente y producen los campos magnéticos B_g , B y B_{RPA} .

El cañón de electrones (2.6c) está formado por un filamento de tungsteno (modelo A054 para microscopía electrónica, Agar Scientific, Reino Unido) y tres electrodos de 5

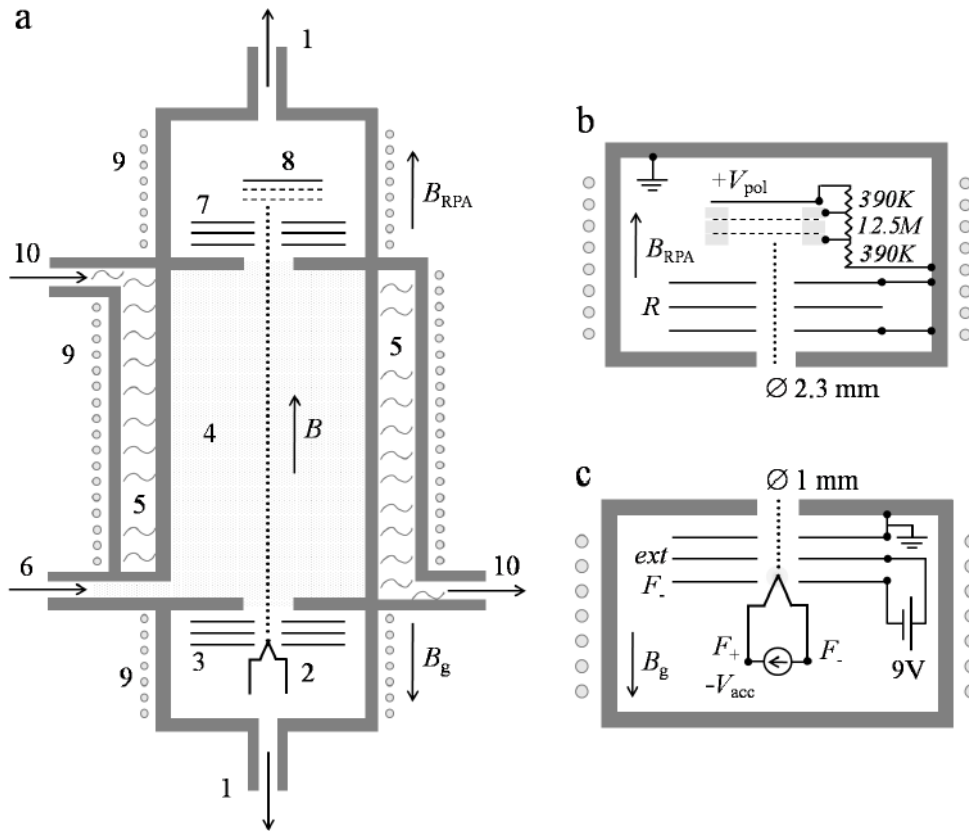


Figura 2.6: (a) Representación esquemática del aparato de dispersión de electrones confinados magnéticamente: 1, bombas turbomoleculares; 2, filamento emisor de electrones; 3, electrodos de extracción y aceleración; 4, cámara de colisión; 5, camisa exterior de agua (refrigerador); 6, entrada de gas; 7, analizador de potencial retardado (RPA); 8, detector de electrones (ensamblaje de placas microcanal); 9, bobinas magnéticas; 10, entrada y salida del líquido de refrigeración. Las tres regiones (cañón de electrones, cámara de gas y detector) poseen bobinas magnéticas independientes que producen los campos B_g , B y B_{RPA} , respectivamente. (b) Vista detallada y conexiones eléctricas de la región del analizador-detector: R , electrodo de retardo; V_{pol} , voltaje de polarización del detector de electrones. (c) Vista detallada y conexiones eléctricas del cañón de electrones: V_{acc} , voltaje de aceleración; F_+ , F_- terminal positivo y negativo del filamento emisor; ext , electrodo de extracción.

2. Equipos experimentales y sistemas de adquisición de datos



Figura 2.7: *Equipo de dispersión de electrones confinados magnéticamente*

mm de espesor y $1\ mm$ de apertura central ($2.5\ mm$ en el caso del electrodo penetrado por la punta del filamento), separados $2\ mm$ entre sí. El filamento se polariza a una tensión negativa $-V_{acc}$, de modo que se genera una nube de electrones libres por emisión termoiónica.

El haz primario se genera extrayendo primero los electrones mediante el electrodo de extracción (ext) a $+9\ V$ con respecto al filamento, y luego acelerándolos con un electrodo conectado a la tierra de la cámara de colisión. Finalmente, el haz de electrones penetra la cámara de colisión a través de un colimador más lejano. Obsérvese que el campo magnético B_g de la región del cañón de electrones está orientado de modo que se opone al campo principal B de la cámara de colisión, con objeto de compensar la presencia de componentes periféricos de esta última en el interior del cañón de electrones. Esta configuración asegura una baja dispersión angular del haz de electrones, ya que aquellos electrones que abandonan el filamento en direcciones diferentes a la del eje central de la cámara no son guiados magnéticamente a través de los colimadores. Una vez han entrado en la cámara de colisión, todos los electrones están magnéticamente confinados por el campo B , y tras un potencial evento de dispersión, son guiados hasta el analizador del potencial de retardo a la par que retienen toda la información sobre su energía y ángulo de dispersión. Los electrones con un ángulo de dispersión $>90^\circ$ son reflejados por el electrodo de extracción y vuelven a atravesar de nuevo la cámara de colisión antes de ser analizados.

La propia cámara de colisión tiene una longitud de $140\ mm$ y un diámetro interior de aproximadamente $60\ mm$. Ambos valores son suficientemente grandes en comparación con las aperturas para garantizar una región bien definida de presión constante en el interior, y gradientes de presión elevados en ambos extremos. Las bobinas magnéticas circundantes, fabricadas con hilo de cobre grueso de $3.1\ mm$ y aislado con esmalte resistente al calor (hasta $200\ ^\circ C$), producen un campo magnético máximo de alrededor de $0.2\ T$ cuando se opera con una corriente de $35\ A$. Una camisa de agua recubre la cámara de vacío con objeto de facilitar la disipación de calor del solenoide. El gas objeto de análisis se introduce en el sistema mediante una válvula de apertura variable (modelo 951-5106, Agilent Technologies, California). La presión del gas en la cámara se mide mediante un manómetro de capacitancia Baratron (tipo 627B, MKS, Germany). La temperatura en la pared interior de la cámara de colisión, la cual se supone que refleja con exactitud también la temperatura del gas, se monitoriza con un termopar de tipo K.

Después de pasar a la región del detector, los electrones son seleccionados por un analizador de potencial de retardo (RPA) consistente en tres electrodos con un grosor de $5\ mm$ y una apertura central de $2.3\ mm$, separados entre sí por $2\ mm$, los cuales están polarizados siguiendo el patrón *tierra*/ $-V_R$ /*tierra* (ver esquema eléctrico en la

2. Equipos experimentales y sistemas de adquisición de datos

figura 2.6b). Sólo aquellos electrones con una componente paralela (axial) de su energía cinética $\geq eV_R$ pueden superar la barrera de potencial y continuar hacia el detector, mientras que los restantes electrones son rechazados por el analizador y atrapados en la cámara. A 9 mm de distancia del analizador está situado el ensamblaje del detector. Está formado por dos placas microcanal (Hamamatsu photonics, Japan) con una ganancia de $10^{12.5}$ emparejadas entre tres electrodos anulares, y seguidas por el ánodo, tal como se representa en la figura 2.6b. El voltaje de polarización total V_{pol} está dividido entre el ánodo y las placas microcanal (MCPs) de modo que para un voltaje típico V_{pol} de 2 keV, se aplican cerca de 940 V a través de cada MCP.

2.2.2. Formación del pulso y electrónica de detección

En todas las pruebas y experimentos realizados, el detector de electrones se ha operado en un modo de recuento de pulso único. La cascada producida en las MCPs a la llegada de un electrón se detecta primero en el ánodo (polarizado con V_{pol} alrededor de +2 keV) como una señal de corriente de corta duración. Esta corriente de electrones alcanza un preamplificador sensible a carga (ver figura 2.8) que genera a la salida pulsos de tensión de una amplitud superior a 10 mV y una duración de unos 5 μ s. Esta anchura de pulso es, en la configuración descrita, la principal fuente de tiempos muertos en el proceso de detección y limita la tasa de recuento de electrones a unos 10000 pulsos por segundo, equivalente a una corriente de electrones a través del analizador de 1.6×10^{-15} A. Esta corriente es amplificada mediante un amplificador (modelo 2020, Canberra, Connecticut) configurado en modo de salida bipolar, donde la amplificación se selecciona de modo que la amplitud de salida máxima de 5 V no alcance la saturación. El discriminador (discriminador de fracción constante 473a, Ortec, Tennessee) sólo tiene en cuenta la mitad negativa de la señal resultante, lo cual elimina cualquier ruido electrónico y del detector. De este modo los pulsos generados a la salida son señales rectangulares estándar con una amplitud máxima de 5 V, los cuales se transfieren a un sistema de adquisición de datos (USB-6259, National Instruments, Texas) conectado a un PC, donde un programa desarrollado en LabVIEW (National Instruments) realiza el recuento de pulsos.

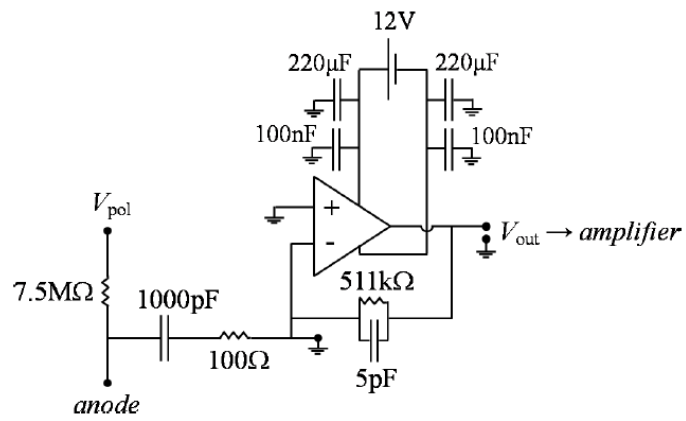


Figura 2.8: Esquema electrónico del preamplificador utilizado en las medidas con el sistema de dispersión de electrones confinados magnéticamente

2.2.3. Sistema de adquisición para el analizador confinado magnéticamente

Hardware

Para el control y lectura de la instrumentación asociada al analizador de colisiones basado en el confinamiento magnético del haz de electrones se ha utilizado una tarjeta de adquisición con conexión USB, modelo USB-6259 (National Instruments). Sus principales características son las siguientes:

- 4 salidas analógicas (2.8 Ms/s) de 16 bits de resolución.
- 32 entradas analógicas (1.25 MS/s) de 16 bits.
- 48 canales de entradas/salidas digitales (TTL).
- 2 contadores/temporizadores de 32 bits.
- Generación de forma de onda arbitraria.

La fuente de alto voltaje (modelo Bertan 315) se controla de forma remota mediante el programa LabVIEW. La salida puede programarse desde 0 hasta el máximo voltaje de salida (5 kV) mediante la aplicación de un voltaje de control de 0 a $-5V$. Este voltaje de control se aplica a través de un conector BNC en el panel trasero de la fuente. Para la generación de la señal de control se utiliza una de las salidas analógicas de la tarjeta USB-6259. Dicha señal se conecta además a una de las entradas analógicas de la misma tarjeta para su monitorización.

La electrónica de detección y formación de pulsos (descrita en la subsección 2.2.2) genera pulsos TTL que son detectados mediante uno de los contadores de la tarjeta USB-6259. La lectura de los valores de presión se realiza mediante un manómetro modelo PR4000 (MKS Instruments), que dispone de una salida analógica proporcional a la presión medida, la cual que está conectada a una de las entradas analógicas de la tarjeta de adquisición.

En la la figura 2.9 se muestran las conexiones entre la tarjeta de adquisición de datos USB-6259 y los componentes electrónicos del analizador de colisiones. Los detalles de la conexiones pueden consultarse en la tabla 2.2.

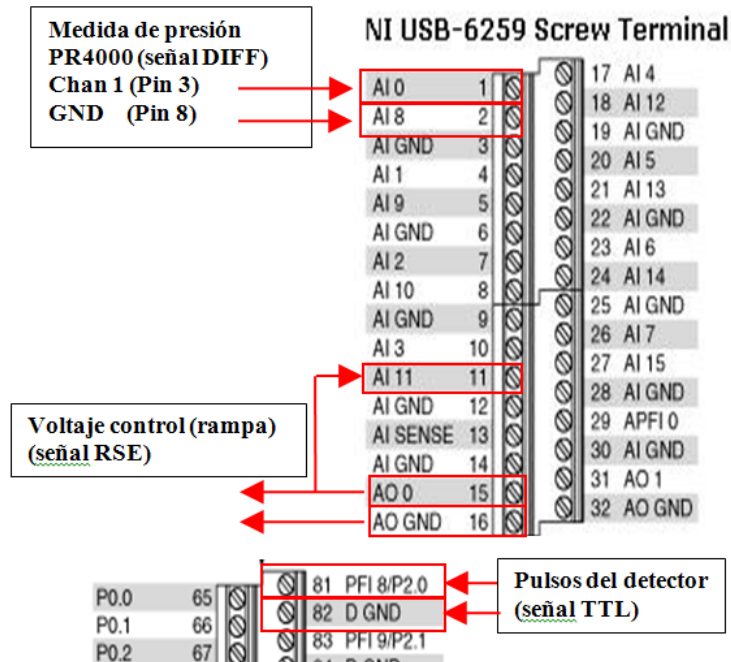


Figura 2.9: Conexiones entre la tarjeta NI USB-6259 y el analizador de colisiones.

Pin	Nombre	Rango	Descripción	Conexiones
81	ctr0_SRC	0–5 V	Entrada de los pulsos TTL procedentes del detector	Pulsos TTL de salida del detector
82	D_GND			Señal GND del detector
15	AO_0	± 10 V	Generación de voltaje de salida (señal Referenced Single Ended)	Entrada de control de la fuente de alta tensión (conector BNC)
16	AO_GND			
11	AI_1	± 10 V	Monitorización voltaje de salida	Pin 22 (AO_0)
1	AI_0	0–10 V	Lectura de manómetro PR4000 (señal diferencial)	Pin 3 del conector EXTERN del PR4000
2	AI_8	0–10 V		Pin 8 (GND) de conector EXTERN del PR4000

Tabla 2.2: Descripción de los pines utilizados en la tarjeta NI USB-6259.

2. Equipos experimentales y sistemas de adquisición de datos

Software para la medida de espectros de pérdida de energía

En la figura 2.10 se muestra la interfaz de usuario del programa, desarrollado con el entorno de programación LabVIEW 2013 y el driver NI-DAQmx para adquisición de datos. La aplicación permite al usuario configurar una rampa de voltaje, que actúa sobre la fuente de alta tensión que controla a su vez el potencial de retardo V_R del dispositivo. Para cada valor de la rampa de voltaje el programa realiza, durante el tiempo de adquisición especificado, el recuento de los pulsos procedentes del detector. A modo de ejemplo, en la pantalla se muestra un espectro de pérdida de energía de electrones de 100 eV en pirimidina.

El programa LabVIEW tiene la opción de configurar el número de barridos, en cada uno de los cuales se efectúa una rampa completa de voltaje. Durante la ejecución de cada barrido se muestra en sendas gráficas la evolución de la rampa de voltaje y el número de pulsos detectados. El número total de escalones de la rampa de voltaje es un valor prefijado (4096), que proporciona una resolución adecuada para los rangos de voltaje utilizados en las medidas.

La interfaz de usuario dispone de un control que permite visualizar el esquema de las conexiones necesarias entre la tarjeta de adquisición y el analizador de colisiones (figura 2.9). El usuario debe configurar los parámetros de la medida, especificando el número de barridos, la duración de cada paso (ms), el voltaje inicial (V) y el rango del barrido (mV), tal como se muestra en la figura 2.10. La adquisición de las medidas se inicia pulsando el botón *Iniciar Barridos*, y puede detenerse en cualquier momento mediante el botón de parada del programa.

El tiempo de adquisición para cada valor de la rampa está controlado por hardware, con objeto de evitar las fluctuaciones temporales introducidas por el sistema operativo Windows. De este modo se garantiza que el recuento de pulsos tiene exactamente la misma duración para cada paso de la rampa. Para implementar esta funcionalidad se utiliza un segundo contador, cuya función es generar un pulso de la misma duración que el tiempo de adquisición especificado por el usuario. El pulso de salida de este segundo contador se conecta internamente, a través del driver NI-DAQmx, con la señal de puerta del primer contador, que es el que realiza el recuento de los pulsos del detector. De este modo sólo se registran los pulsos del detector mientras la señal de puerta (que actúa como señal de habilitación) está a nivel alto.

Los datos adquiridos en cada barrido (voltaje, número de pulsos) se guardan en un fichero de texto independiente. Los nombres de los ficheros se generan automáticamente

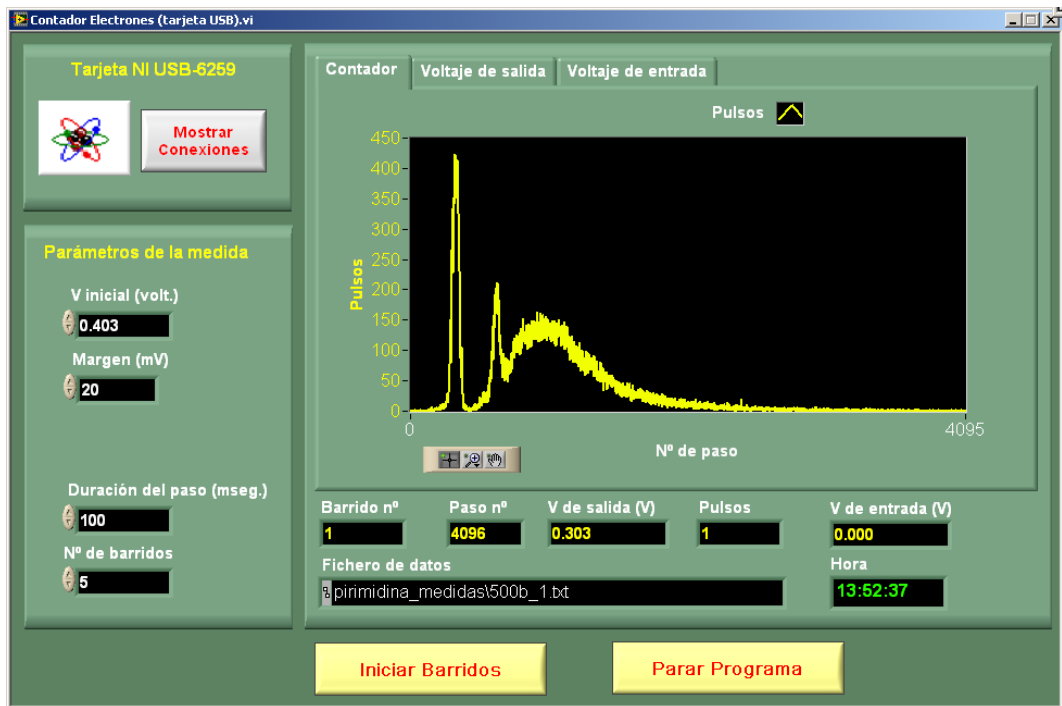


Figura 2.10: Interfaz de usuario del programa LabVIEW para la medida de espectros de pérdida de energía, desarrollado para el analizador de colisiones confinado magnéticamente. En la gráfica se muestra un espectro correspondiente a electrones de 100 eV en pirimidina.

añadiendo un sufijo (que indica el número de barrido) al nombre de fichero especificado por el usuario.

Cuando finaliza el número de barridos programado se genera un fichero resumen que consta de tres columnas delimitadas por tabuladores, en el que se muestra la estadística acumulada en los diferentes barridos con el siguiente formato:

- La primera y segunda columna guardan, respectivamente, el valor medio y la desviación estándar para cada valor de voltaje de la rampa. El cálculo del valor medio permite minimizar los errores asociados a las fluctuaciones del voltaje de control aplicado, y el valor de la desviación permite estimar la magnitud del error.
- La tercera columna almacena, para cada valor de la rampa de voltaje, la suma total de las cuentas registradas en los diferentes barridos realizados.

2. Equipos experimentales y sistemas de adquisición de datos

Software para la medida de las curvas de atenuación

La aplicación, desarrollada con LabVIEW 2013 (figura 2.11), permite al usuario fijar un determinado valor para el voltaje que controla el potencial de retardo V_R . Una vez fijado el valor del potencial de retardo, el usuario debe ir variando manualmente la presión del gas en la cámara de colisión, con objeto de obtener un conjunto de valores (presión, intensidad de haz) que definen una curva de atenuación. Para cada punto de la curva se realiza el recuento de los pulsos procedentes del detector mediante uno de los contadores de la tarjeta de adquisición USB-6259. La duración de cada medida es configurable por el usuario.

Las curvas de atenuación se obtienen adquiriendo una serie de valores (presión, intensidad de haz) mientras se varía manualmente la densidad del gas en la cámara de colisión. Finalmente los valores experimentales se ajustan a una función exponencial $I(p)$, de la cual se obtiene la sección eficaz total de dispersión de acuerdo a la ley de Beer-Lambert (ecuación 2.1, página 33).

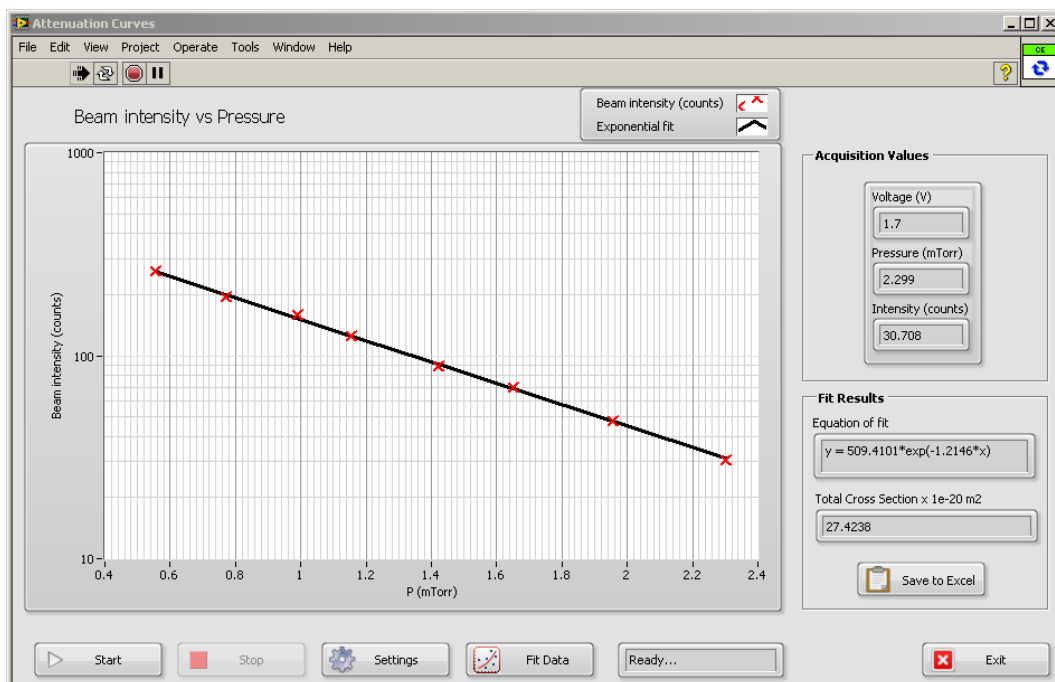


Figura 2.11: Interfaz de usuario del programa LabVIEW para la medida de curvas de atenuación, desarrollado para el analizador de colisiones mediante confinamiento magnético.

La configuración de la medida se realiza mediante el botón *Settings* de la pantalla principal del programa. La ventana de configuración (figura 2.12) está dividida en tres secciones, correspondientes a la adquisición, el registro y el análisis de datos, respectivamente.

En el apartado *Acquisition* el usuario puede seleccionar el voltaje de control (en voltios) aplicado a la fuente de alta tensión para generar el potencial de retardo V_R , además del tiempo de adquisición para cada punto de medida (en segundos). También se puede acceder al esquema de conexionado (figura 2.9) pulsando el botón correspondiente. En la sección *Logging* se define el fichero de texto donde se guardarán las parejas de valores (presión, intensidad de haz) que definen la curva de atenuación.

Finalmente, en la sección *Analysis* se definen los parámetros empleados para el ajuste de los datos a una función exponencial según la fórmula de Beer-Lambert: la longitud efectiva de la cámara de colisión (en *mm*) y las temperaturas en el manómetro y en la cámara de colisión (en grados Kelvin).

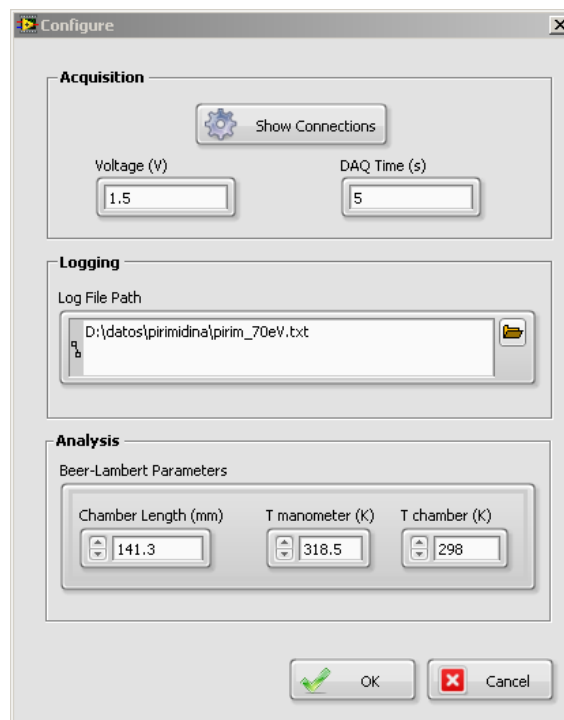


Figura 2.12: *Parámetros de configuración para la medida y el cálculo de la sección eficaz total de dispersión de electrones.*

2. Equipos experimentales y sistemas de adquisición de datos

Una vez realizada la configuración, desde la pantalla principal del programa LabVIEW se puede realizar la adquisición mediante el botón *Start*. Cada vez que se pulsa dicho botón se realiza una medida, consistente en el recuento de los pulsos procedentes del detector durante el tiempo especificado por el usuario. Paralelamente el programa lee de forma continua la presión proporcionada por el manómetro, registrando su valor medio y la desviación estándar (en *mTorr*). Los valores adquiridos se guardan automáticamente en un fichero de texto delimitado por tabuladores, para facilitar su importación desde aplicaciones externas tales como Excel.

El botón *Fit Data* de la pantalla principal sirve para realizar de forma automática el ajuste de los datos experimentales adquiridos hasta ese momento, así como el cálculo de la sección eficaz total de dispersión de electrones.

Por último, el control *Save to Excel* proporciona al usuario la opción de generar un fichero Excel en el que se guardarán los parámetros de configuración, las puntos medidos con su correspondiente gráfica y los resultados del ajuste (figura 2.13).

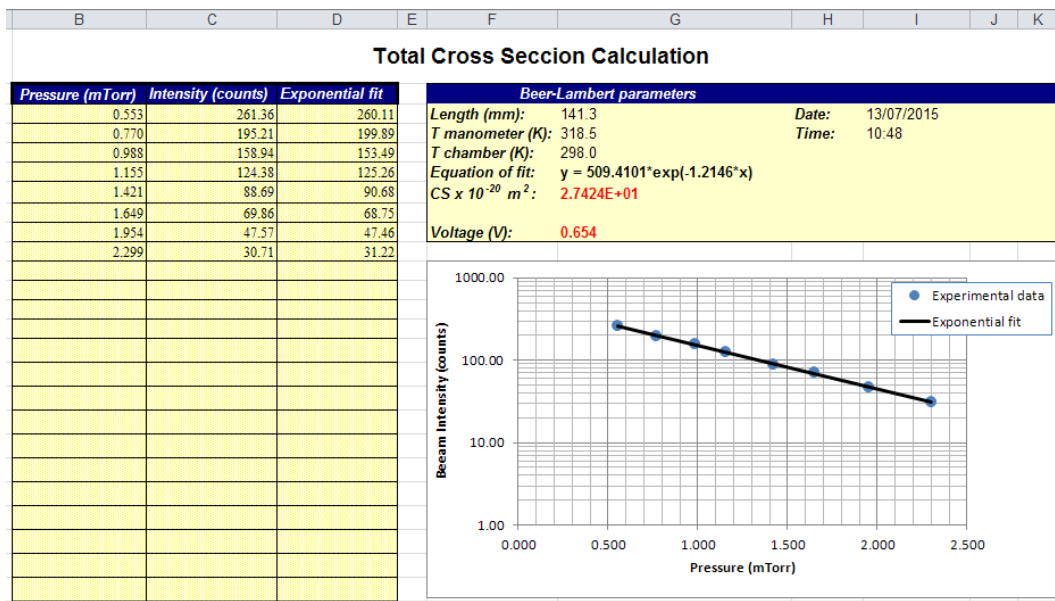


Figura 2.13: Analizador de colisiones mediante confinamiento magnético: fichero Excel con las medidas de una curva de atenuación y el cálculo de la sección eficaz total de dispersión de electrones.

2.3. Remodelación del analizador de colisiones mediante confinamiento magnético

2.3.1. Características del nuevo diseño

El dispositivo que se describió en la figura 2.6 dispone de tres etapas: emisor de electrones (filamento), cámara de colisión y analizador-detector. Esta configuración tiene algunas limitaciones cuando se desean medir secciones eficaces diferenciales, debido a que las 3 etapas están demasiado próximas entre ellas. Debido a su proximidad el control magnético del haz es limitado, además de que la resolución en energías no es lo suficientemente buena como para detectar deflexiones por dispersión.

Con objeto de mejorar la resolución en energía del sistema se ha realizado un nuevo diseño (figura 2.14), en el que se han separado físicamente las tres etapas antes mencionadas. Además se ha intercalado una celda-trampa de nitrógeno en la que los electrones quedarán confinados para su posterior enfriamiento mediante excitaciones vibracionales inducidas en el gas.

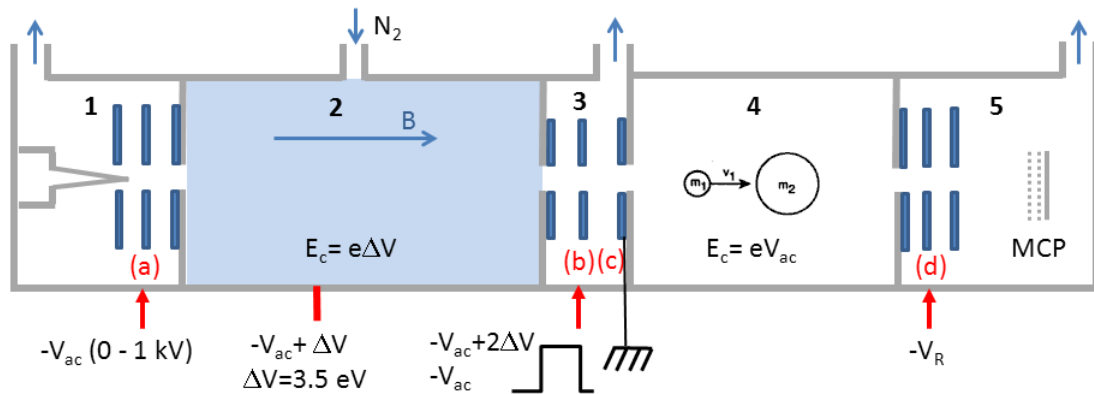


Figura 2.14: Esquema del nuevo diseño del analizador de colisiones. 1. Filamento 2. Trampa de N_2 3. Pulsación del haz 4. Cámara de colisión 5. Analizador y detector.

En esta nueva configuración el haz es acelerado de forma continua desde el filamento hacia la celda de nitrógeno, donde queda confinado por el electrodo negativo (b) situado a la salida de la cámara. El haz de electrones, guiado por el campo magnético, oscila entre (a) y (b) con una energía cinética $\Delta V = 3.5 eV$. Como esta energía coincide con la de excitación de niveles vibracionales de la molécula de nitrógeno, el haz de electrones

2. Equipos experimentales y sistemas de adquisición de datos

se enfría hasta alcanzar una dispersión energética del orden de 50 meV . Posteriormente un impulso positivo de valor $2 \cdot \Delta V$ es aplicado al electrodo (b) permitiendo el paso del haz durante el tiempo que éste dure (típicamente $100 \mu\text{s}$), de forma que al alcanzar el electrodo (c), conectado a tierra, adquiere la energía cinética seleccionada ($e \cdot V_{ac}$).

En la foto de la figura 2.15, correspondiente al sistema remodelado, se pueden apreciar las espiras del arrollamiento de cobre empleado para generar el confinamiento por campo magnético.

El nuevo diseño del sistema aporta las siguientes ventajas:

- Mejora de la resolución en energías hasta un valor próximo a 50 meV , lo que permitirá apreciar excitaciones vibracionales en el blanco y obtener información sobre secciones eficaces diferenciales.
- Aumento de la distancia entre el filamento y la cámara de colisión, añadiendo una región con vacío diferencial. De este modo se evitan los cambios de emisión del filamento inducidos por las moléculas del blanco.
- Reducción de los efectos de acumulación de carga en las regiones más sensibles, que corresponden a los orificios de entrada y salida de la cámara de colisión.

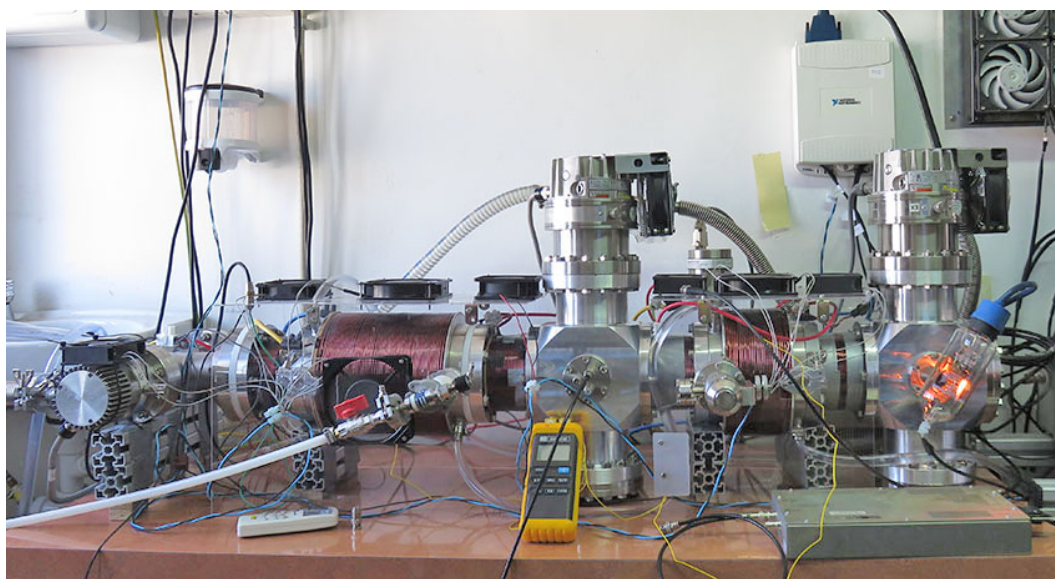


Figura 2.15: Foto del nuevo montaje del analizador de colisiones, en la que pueden apreciarse los arrollamientos de cobre empleados para la generación del campo magnético.

2.3.2. Sistema de adquisición para el nuevo diseño del analizador confinado magnéticamente

Hardware

Para el control y lectura de la instrumentación asociada al nuevo diseño del analizador de colisiones basado en el confinamiento magnético del haz de electrones se ha utilizado una tarjeta de adquisición con conexión PCI, modelo PCI-6259 (National Instruments). Sus principales características son las siguientes:

- 4 salidas analógicas (2.8 Ms/s) de 16 bits de resolución.
- 32 entradas analógicas (1.25 MS/s) de 16 bits.
- 48 canales de entradas/salidas digitales (TTL).
- 2 contadores/temporizadores de 32 bits.
- Generación de forma de onda arbitraria.

La fuente de alto voltaje (modelo Bertan 315) se controla de forma remota mediante el programa LabVIEW. La salida puede programarse desde 0 hasta el máximo voltaje de salida (5 kV) mediante la aplicación de un voltaje de control de 0 a $-5V$. Este voltaje de control se aplica a través de un conector BNC situado en el panel trasero de la fuente. Para la generación de la señal de control se utiliza una de las salidas analógicas de la tarjeta PCI-6259. Dicha señal se conecta además a una de las entradas analógicas de la misma tarjeta para su monitorización.

La electrónica de detección y formación de pulsos (descrita en la subsección 2.2.2) genera pulsos TTL que son detectados mediante dos de los contadores de la tarjeta PCI-6259. La utilización de dos contadores está motivada por el hecho de que en este nuevo diseño del analizador se realiza una pulsación del haz de electrones a la salida de la cámara de nitrógeno. La función del segundo contador es la de medir la señal de fondo cuando no hay pulsación del haz.

Los valores de presión proporcionados por el manómetro modelo PR4000 (MKS Instruments) se registran mediante una de las entradas analógicas de la tarjeta PCI-6259.

En la figura 2.16 y en la tabla 2.3 se detallan las conexiones entre la tarjeta de adquisición de datos y los diversos componentes del analizador de colisiones.

2. Equipos experimentales y sistemas de adquisición de datos

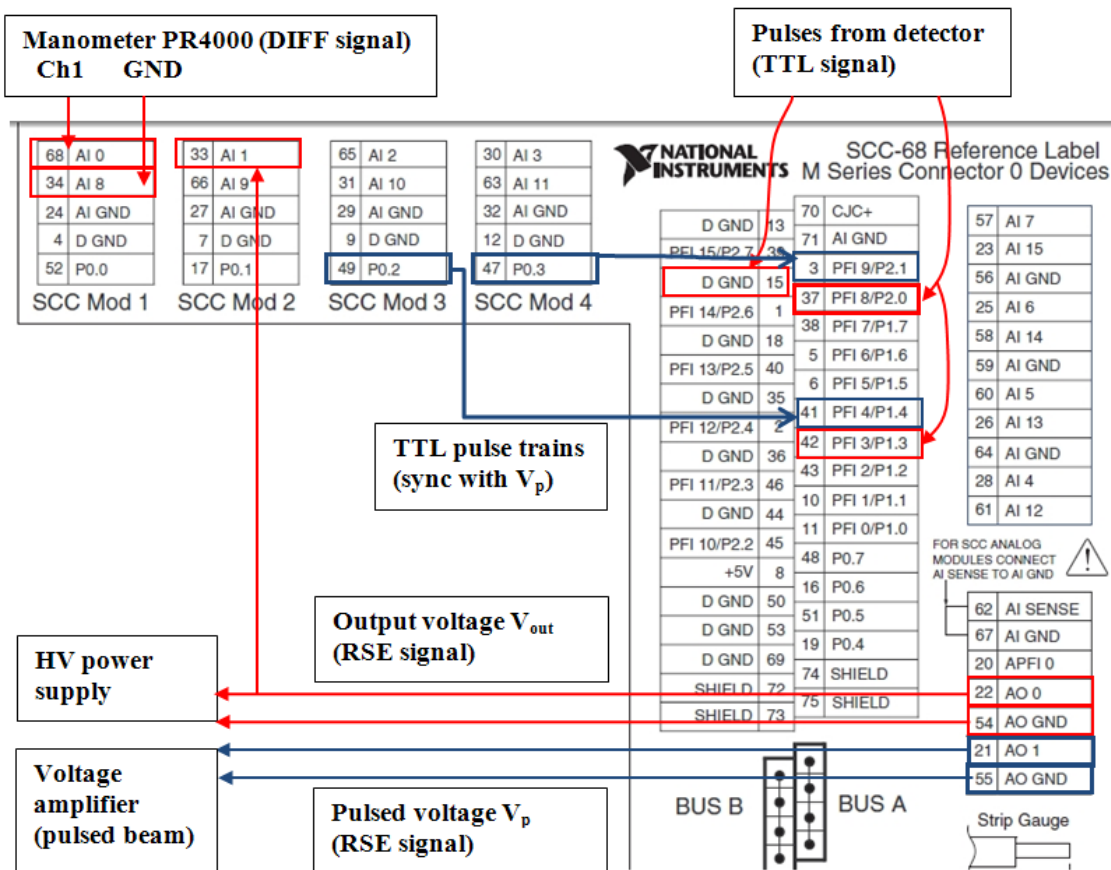


Figura 2.16: Esquema de conexiones entre la tarjeta de adquisición de datos NI PCI-6259 y el nuevo diseño del analizador de colisiones mediante confinamiento magnético.

Remodelación del analizador de colisiones mediante confinamiento magnético

Pin	Nombre	Rango	Descripción	Conexiones
37	ctr0_SRC	0–5 V	Entrada de los pulsos TTL procedentes del detector	Pulsos TTL de salida del detector
42	ctr1_SRC	0–5 V		
15	D_GND			Señal GND del detector
22	AO_0	± 10 V	Generación de voltaje de salida (rampa), (señal Referenced Single Ended)	Entrada de control de la fuente de alta tensión (conector BNC)
54	AO_GND			
21	AO_1	0–5 V	Generación del voltaje pulsado V_p , consistente en un tren de pulsos TTL	Amplificador de voltaje que controla la pulsación del haz (conector BNC)
55	AO_GND			
49	P0.2	0–5 V	Generación de tren de pulsos TTL, (patrón V_p invertido)	Pin 41 (ctr1_GATE)
47	P0.3	0–5 V	Generación de tren de pulsos TTL, (patrón V_p)	Pin 3 (ctr0_GATE)
33	AI_1	± 10 V	Monitorización voltaje de salida	Pin 22 (AO_0)
68	AI_0	0–10 V	Lectura de manómetro PR4000 (señal diferencial)	Pin 3 del conector EXTERN del PR4000
34	AI_8	0–10 V		

Tabla 2.3: *Conexiones entre la tarjeta de adquisición de datos NI PCI-6259 y el nuevo diseño del analizador de colisiones mediante confinamiento magnético.*

2. Equipos experimentales y sistemas de adquisición de datos

Software para la medida de espectros de pérdida de energía

El programa se ha implementado con LabVIEW 2013 (figura 2.17), y permite al usuario configurar una rampa de voltaje, que actúa sobre la fuente de alta tensión que controla a su vez el potencial de retardo V_R que se aplica a las placas recolectoras del dispositivo. Para cada valor de la rampa de voltaje el programa realiza, durante el tiempo de adquisición especificado, el recuento de los pulsos procedentes del detector.

El sistema trabaja en modo pulsado, para lo cual se aplica al electrodo (b) situado a la salida de la cámara de nitrógeno (figura 2.14) un tren de impulsos de la amplitud adecuada, de modo que corte o permita pasar el haz según el nivel del impulso. La duración del tren de impulsos (coincidente con la duración de cada escalón de la rampa) y el número de impulsos son configurables por programa.

La aplicación del potencial de retardo V_R se realiza en sincronía con la generación del tren de impulsos. Para el recuento de los pulsos procedentes del detector se emplean dos contadores, uno por cada estado del haz pulsado. De este modo se puede medir la amplitud de la señal de fondo (número de cuentas en ausencia del haz de electrones).

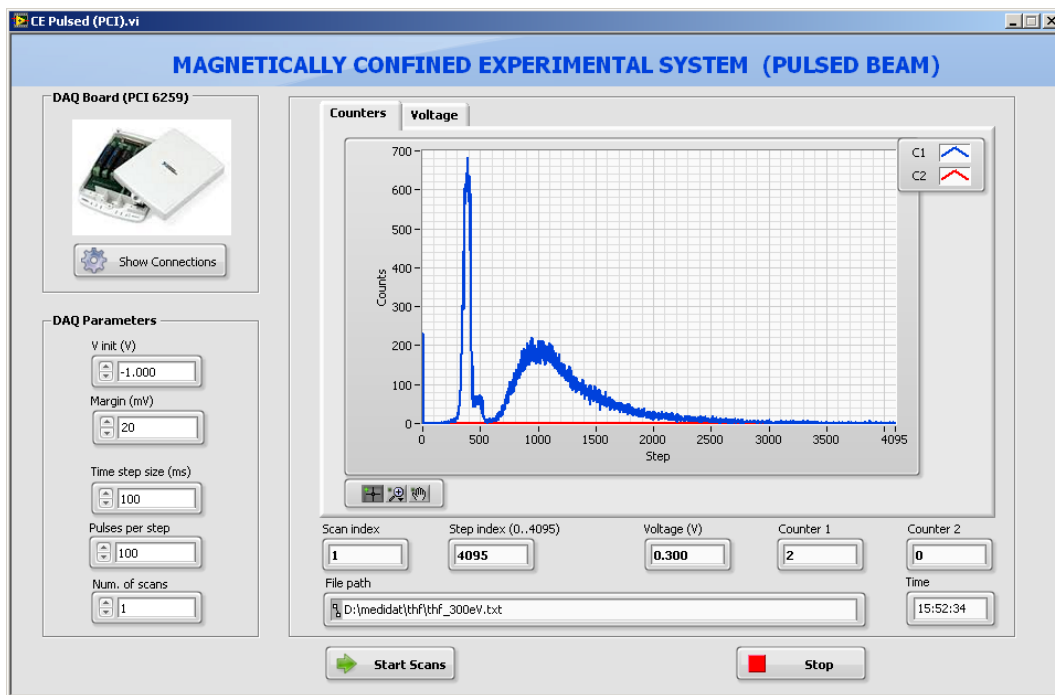


Figura 2.17: Interfaz de usuario del programa LabVIEW para la medida de espectros de pérdida de energía, desarrollado para el nuevo diseño del analizador de colisiones.

En la figura 2.18 se muestra un diagrama de tiempos de las señales de control utilizadas en el sistema.

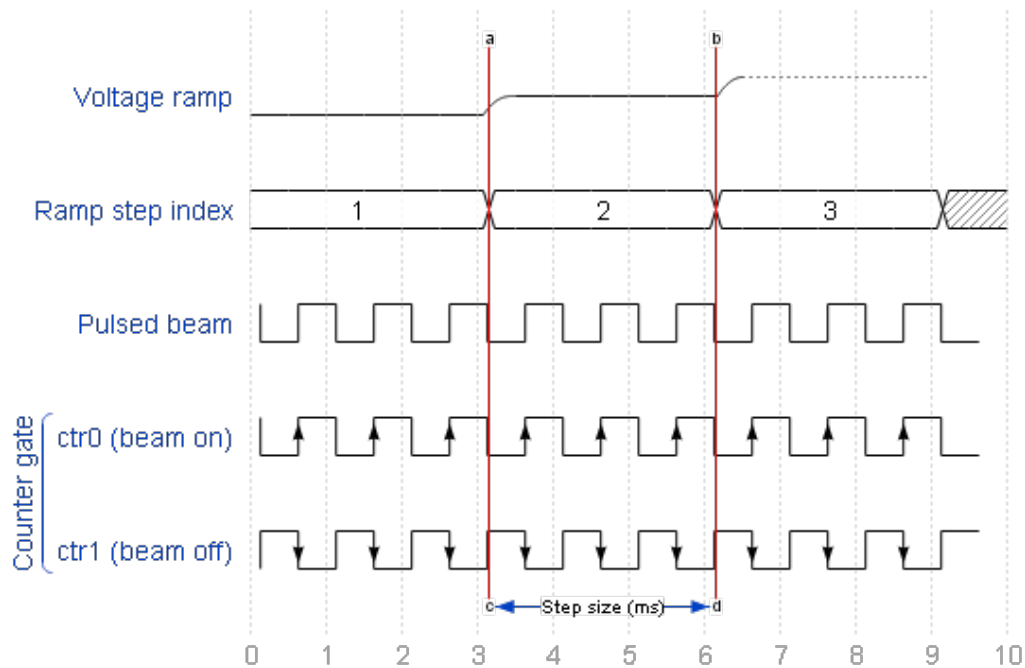


Figura 2.18: Nuevo diseño del analizador de colisiones: diagrama de tiempos de las señales empleadas para la obtención de espectros de pérdida de energía.

Los datos adquiridos en cada barrido (voltaje, número de pulsos) se guardan en un fichero de texto independiente, generado añadiendo un sufijo (que indica el número de barrido) al nombre de fichero especificado por el usuario.

Cuando finaliza el número de barridos programado, se genera un fichero resumen con tres columnas en el que se acumula la estadística de los diferentes barridos:

- La primera y segunda columna guardan, respectivamente, el valor medio y la desviación estándar para cada valor de voltaje de la rampa, con el objeto de minimizar (además de cuantificar) el error asociado a las fluctuaciones del voltaje de control aplicado.
- La tercera columna almacena, para cada valor de voltaje, la suma total de las cuentas registradas en los diferentes barridos realizados.

2. Equipos experimentales y sistemas de adquisición de datos

Software para la medida de secciones eficaces totales de dispersión

La aplicación se ha desarrollado con LabVIEW 2013 (figura 2.19), y permite al usuario fijar un determinado valor para el voltaje que controla el potencial de retardo V_R (potencial aplicado a las placas recolectoras del dispositivo).

Como ya se comentó anteriormente, el sistema trabaja en modo pulsado, mediante la aplicación de un tren de impulsos al electrodo situado a la salida de la trampa de nitrógeno. La duración del tren de impulsos (coincidente con la duración de cada medida) y el número de impulsos son configurables por el usuario.

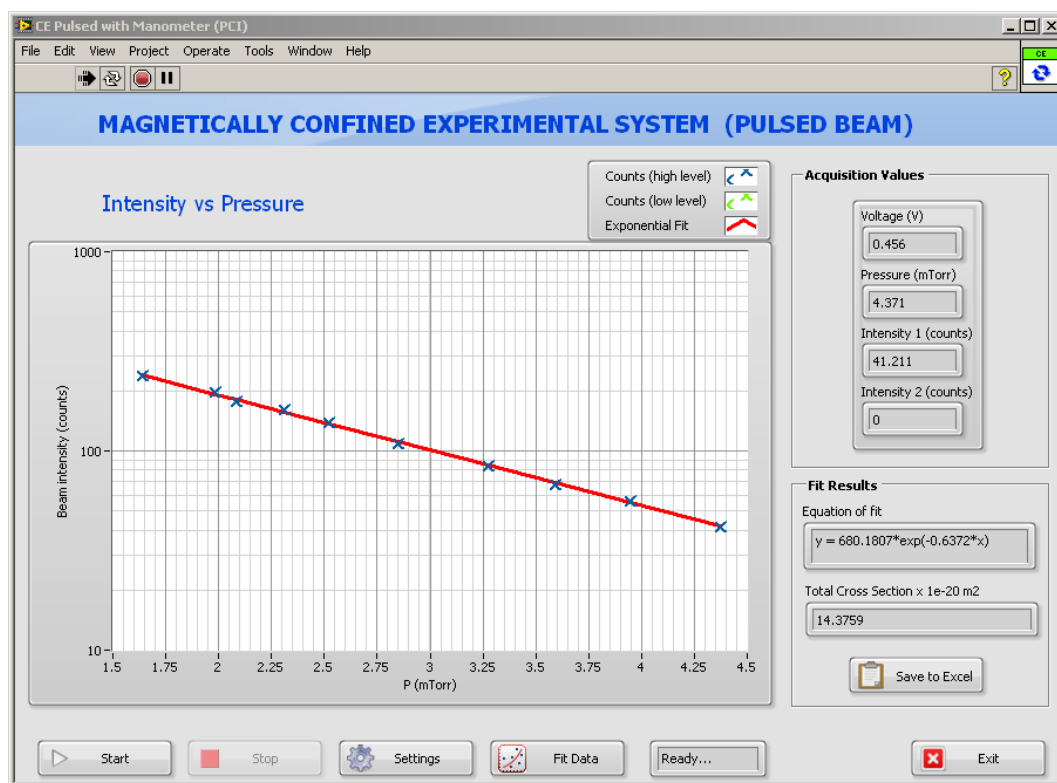


Figura 2.19: Interfaz de usuario del programa LabVIEW para la medida de curvas de atenuación, desarrollado para el nuevo diseño del analizador de colisiones.

La aplicación del potencial de retardo V_R y la generación del tren de impulsos se realizan de forma sincronizada. Para el recuento de los pulsos procedentes del detector se emplean dos contadores, uno para cada estado del haz pulsado. En la figura 2.20 se muestra el diagrama de tiempos de las señales de control empleadas.

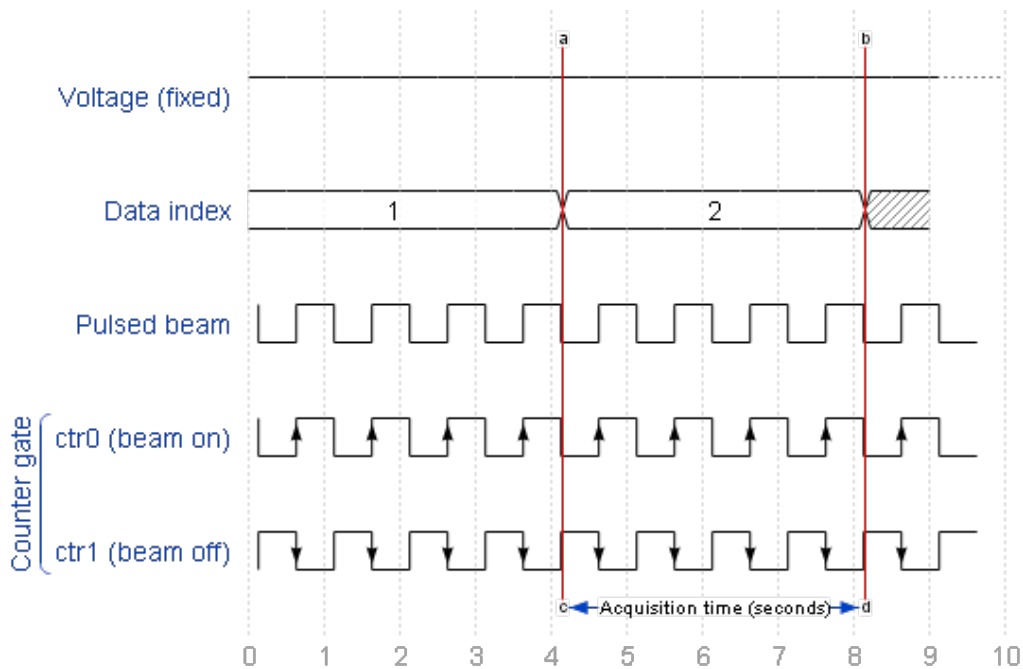


Figura 2.20: *Nuevo diseño del analizador de colisiones mediante confinamiento magnético: cronograma de las señales empleadas para la medida de las curvas de atenuación.*

La ventana de configuración de los parámetros para la medida y el cálculo de la sección eficaz se muestran en la figura 2.21. El usuario puede seleccionar el voltaje de control (en voltios) aplicado a la fuente de alta tensión para generar el potencial de retardo V_R , además del tiempo de adquisición para cada punto de medida (en segundos).

Para realizar el ajuste de los datos y el cálculo de la sección eficaz total de dispersión, el usuario debe suministrar los parámetros empleados en la fórmula de Beer-Lambert (ecuación 2.1): la longitud efectiva de la cámara de colisión (en mm) y las temperaturas en el manómetro y en la cámara de colisión (en grados Kelvin).

Como se comentó anteriormente, el procedimiento para obtener las curvas de atenuación consiste en adquirir un conjunto de valores (presión, intensidad de haz) mientras se varía manualmente la densidad del gas en la cámara de colisión. A continuación los valores experimentales se ajustan a una función exponencial $I(p)$, de la cual se obtiene la sección eficaz total de dispersión de acuerdo a la ley de Beer-Lambert.

Una vez finalizada la configuración, se puede iniciar la adquisición de los datos pulsando el botón *Start* desde la pantalla principal del programa LabVIEW. Cada vez

2. Equipos experimentales y sistemas de adquisición de datos

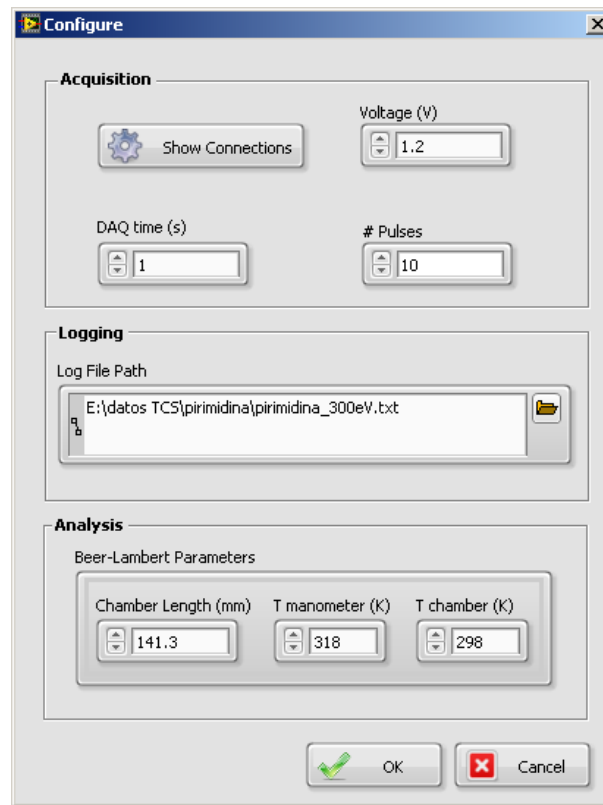


Figura 2.21: *Parámetros de configuración para la medida y el cálculo de la sección eficaz total de dispersión de electrones.*

que se pulsa dicho botón se realiza una medida, consistente en el recuento de los pulsos procedentes del detector. Durante el tiempo de duración de la medida el programa lee paralelamente y de forma continua la presión proporcionada por el manómetro, registrando su valor medio y la desviación estándar (en $mTorr$). Los valores adquiridos se guardan automáticamente en un fichero de texto delimitado por tabuladores, para facilitar su importación desde aplicaciones externas tales como Excel.

El botón *Fit Data* de la pantalla principal sirve para realizar de forma automática el ajuste de los datos experimentales adquiridos hasta ese momento, así como el cálculo de la sección eficaz total de dispersión de electrones a partir de la ecuación 2.1.

Por último, el control *Save to Excel* proporciona al usuario la opción de generar un fichero Excel en el que se guardarán los parámetros de configuración, las puntos medidos con su correspondiente gráfica y los resultados del ajuste (figura 2.22).

Remodelación del analizador de colisiones mediante confinamiento magnético

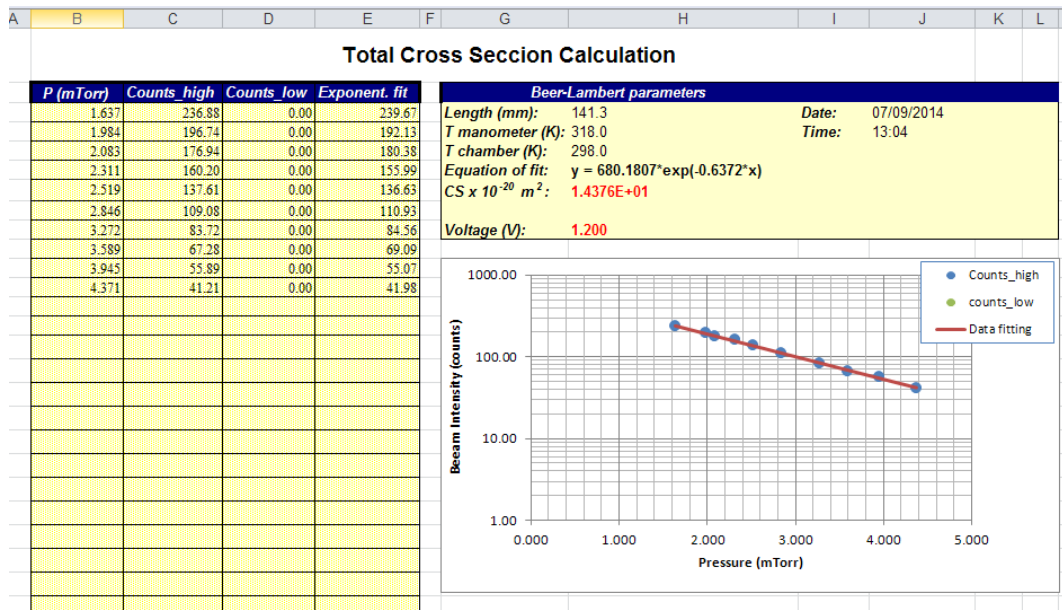


Figura 2.22: Nuevo diseño del analizador de colisiones: fichero Excel con las medidas de una curva de atenuación y el cálculo de la sección eficaz total de dispersión de electrones.

3

Interacción de electrones: medidas y resultados

En este capítulo se describen los métodos experimentales utilizados para las medidas de secciones eficaces de dispersión de electrones y los espectros de pérdida de energía. Estos métodos se han aplicado en una primera fase a pequeñas moléculas de interés radiológico, tales como el hidrógeno, el agua o materiales equivalentes a tejido basados en metano. En una segunda fase se han estudiado moléculas más complejas de interés biológico, concretamente el tetrahidrofurano (C_4H_8O), la pirimidina ($C_4H_4N_2$, 1,3 – *diazina*) y la pirazina ($C_4H_4N_2$, 1,4 – *diazina*).

Mediante los equipos experimentales y los sistemas de adquisición de datos descritos en el capítulo 2, se han obtenido diversos parámetros colisionales para su utilización en códigos de simulación que modelan la física involucrada en los procesos de interacción. Entre estos parámetros se encuentran las secciones eficaces totales, los espectros de pérdida de energía y las secciones eficaces de ionización. La sección eficaz total sirve como valor de referencia, ya que representa la suma de las secciones eficaces asociadas a todos los posibles procesos. El espectro de pérdida de energía se utiliza para obtener una función de distribución promedio, a partir de la cual se calculan las pérdidas de

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

energía asociadas a los eventos individuales de una trayectoria. Por último, la sección eficaz de ionización sirve para modelar la física de los procesos capaces de generar electrones secundarios.

Para validar y estimar la precisión de los modelos de simulación desarrollados es necesario disponer de una cantidad suficiente de datos experimentales. Los programas de control y adquisición de datos desarrollados en LabVIEW han permitido automatizar gran parte del proceso de medida, aumentando la reproducibilidad y fiabilidad de los ensayos, además de disminuir el tiempo invertido en realizarlos. Los programas de adquisición también incorporan funciones de análisis en tiempo real, tales como el ajuste de los datos experimentales a una determinada función y el cálculo de las secciones eficaces totales de dispersión de electrones a partir de la fórmula de Beer-Lambert (ecuación 2.1, página 33).

3.1. Secciones eficaces totales

Mediante el espectrómetro de electrones (figura 2.2, página 25) se ha determinado, por medio de una técnica de transmisión de haz, la sección eficaz de dispersión de electrones de diversos materiales en un rango de energías entre 50 *eV* y 10 *keV*. Para todos los blancos estudiados (material equivalente a tejido, hidrógeno molecular, agua y tetrahidrofurano), el error experimental estimado en las medidas está en torno al 5%. En la estimación del error se incluyen las diversas variables físicas que introducen una incertidumbre en las medidas, además de los errores estadísticos asociados al ajuste de los datos experimentales.

El analizador de colisiones mediante confinamiento magnético (figura 2.6, página 35) se ha empleado para determinar la sección eficaz de dispersión de electrones por pirimidina y pirazina en el intervalo de energía comprendido entre 8 *eV* y 500 *eV*. La precisión general en la determinación experimental de las secciones eficaces totales es del orden del 4.4% para energías incidentes ≥ 20 *eV*, y es inferior al 5% para energías incidentes ≤ 15 *eV*.

Las secciones eficaces totales se deducen de la atenuación del haz de electrones transmitido cuando se hace variar la presión de 1 a 20 *mTorr*. En estas condiciones se ha demostrado [8] que los procesos de dispersión múltiple (multiscattering) se pueden despreciar y que la contribución al error de los procesos de dispersión hacia adelante en las medidas de atenuación es menor que el 1%.

Los resultados experimentales se han comparado con los datos obtenidos mediante cálculos teóricos basados en el método IAM-SCAR, que se describirá en la sección 3.4. Como resultado de la comparación podemos concluir que en general existe un buen grado de concordancia entre los experimentos y la teoría.

3.2. Espectros de pérdida de energía

Los espectros de pérdida de energía de los electrones se han obtenido con los dos sistemas experimentales descritos en el capítulo anterior, el espectrómetro de electrones (figura 2.2, página 25) y el equipo analizador de colisiones mediante electrones confinados magnéticamente (figura 2.6, página 35). El procedimiento seguido para medir las pérdidas de energía consiste en efectuar un barrido del potencial de retardo V_R a la entrada del analizador de energías, utilizando para ello un generador de rampas de voltaje controlado por ordenador mediante un programa desarrollado en LabVIEW.

El ángulo de análisis se selecciona desviando el haz transmitido con las placas paralelas, cubriendo un intervalo angular de 0 a 15 grados. En el margen de energías considerado en nuestros experimentos las secciones eficaces diferenciales son muy pronunciadas en la dirección de incidencia. La proporción entre las intensidades de los electrones dispersados a más de 15 grados y los dispersados hacia adelante es inferior al 1‰ para energías superiores a 500 eV.

Se han medido los espectros de pérdida de energía en el margen de 50 a 5000 eV para diferentes ángulos de dispersión (entre cero y 15 grados), que se seleccionan desviando el haz dispersado con un cuadrupolo electrostático a la salida de la cámara de colisión.

Los espectros de pérdida de energía medidos se han empleado en nuestros códigos de simulación, utilizándolos como función de densidad de probabilidad para las interacciones inelásticas, lo que ha permitido determinar en las simulaciones la energía que se pierde en cada colisión individual.

3.3. Secciones eficaces de ionización

Para medir las secciones eficaces de ionización se ha modificado ligeramente el sistema experimental descrito en la figura 2.2, reemplazando la cámara de colisión por

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

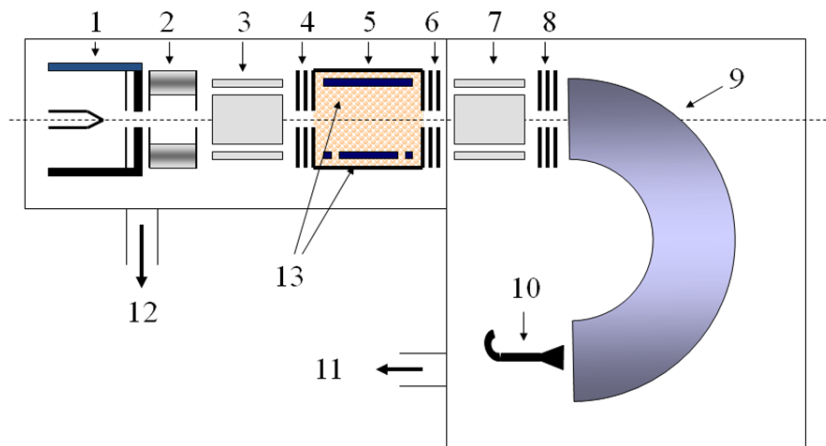


Figura 3.1: Sistema experimental utilizado para medir secciones eficaces de ionización: 1, cañón de electrones; 2, campo magnético transversal; 3, 7, placas de cuadrupolo electrostático; 4, 6, 8, lentes aceleradoras y deceleradoras; 5, cámara de dispersión; 9, analizador de energía hemisférico; 10, multiplicador de electrones de canal; 11, 12, bombas de vacío turbomoleculares; 13 placas de recolección de iones.

otra en la que se ha colocado un sistema de placas paralelas cuya función es recolectar los iones producidos por el haz incidente, tal como se muestra en la figura 3.1. El sistema colector de iones consiste en dos placas circulares de cobre de 30 mm de diámetro. Una de ellas está equipada con anillo de guarda para asegurar la homogeneidad del campo eléctrico en la zona central de recolección de carga, cuya longitud efectiva es de 10 mm.

Otra modificación ha consistido en retirar la apertura de entrada del analizador, de modo que se utiliza como una simple *caja de Faraday* para recolectar todos los electrones que emergen de la cámara de colisión.

Con el objetivo de medir las corrientes promedio de electrones e iones, que deben ser proporcionales a los valores reales de las corrientes, el haz de electrones se ha modulado en impulsos. Esto se consigue aplicando un tren de impulsos en el electrodo de control del cañón de electrones, cuando éste se encuentra polarizado negativamente, de +10 voltios de amplitud y 10^{-5} segundos de duración y con una frecuencia de repetición de 10^4 Hz. Para la extracción de carga se utilizan impulsos de amplitud variable, hasta de +400 voltios, aplicados a las placas recolectoras en sincronía con los impulsos del cañón de electrones.

En estas condiciones la sección eficaz total de ionización se puede obtener de la relación entre la corriente de iones y la de electrones para una densidad molecular determinada.

La sección eficaz total de ionización σ_{ioniz} se ha obtenido en función de la energía de los electrones del haz incidente midiendo simultáneamente la intensidad de la corriente de iones I_{ion} y la de electrones I_{elec} de acuerdo con la expresión

$$\sigma_{ion} = \frac{I_{ion}}{I_{elec}NL} \quad (3.1)$$

Donde N representa la densidad molecular, calculada a partir de la presión suponiendo un comportamiento de gas ideal, y L es la longitud efectiva de recolección de iones.

Las medidas se han realizado a presiones muy bajas, del orden de 10^{-4} Torr, ya que en estas condiciones se pueden despreciar los efectos debidos a la atenuación del haz de electrones. El vacío diferencial del sistema se consigue con dos bombas turbomoleculares de 70 y 250 litros por segundo respectivamente, que permiten alcanzar una presión residual de 10^{-8} Torr.

La presión en el cañón de electrones y en la zona del analizador de energía se mantuvieron durante las medidas por debajo de 10^{-6} Torr. Los valores típicos de las corrientes medias de los haces de electrones se situaron en torno a 10^{-8} A y las corrientes de iones fueron del orden de 10^{-11} A para presiones de gas comprendidas entre 10^{-4} y 10^{-3} Torr.

3.4. Cálculos teóricos: método IAM-SCAR

Para calcular las secciones eficaces diferenciales e integrales elásticas, así como las integrales inelásticas, se ha desarrollado un modelo basado en el método del potencial óptico. Este modelo, denominado IAM-SCAR [9–12], parte de una representación de átomos independientes, a la que se aplica una corrección del apantallamiento electrónico para extender el modelo a blancos moleculares.

La primera aproximación del modelo consiste en representar cada átomo por un potencial óptico, cuya parte real tiene en cuenta la dispersión elástica de los electrones incidentes, mientras que la parte imaginaria representa los procesos inelásticos que

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

llevan asociados una absorción del haz incidente. En este supuesto, la interacción electrón-átomo se representa por un potencial óptico aproximado que se expresa como

$$\begin{aligned} V_{opt}(r) &= V(r) + iV_a(r) \\ &= V_s(r) + V_e(r) + V_p(r) + iV_a(r) \end{aligned} \quad (3.2)$$

donde la parte real $V(r)$ es el potencial atómico efectivo que incluye tres términos: $V_s(r)$ es el potencial estático obtenido a partir de la distribución de densidad de carga, calculada a su vez por el método de Hartree-Fock. $V_e(r)$ es el potencial de intercambio debido a la indistinguibilidad del electrón incidente con respecto a los del blanco. El tercer término, $V_p(r)$, representa el potencial de la polarización inducida por el proyectil en la distribución electrónica del blanco. Finalmente, la parte imaginaria $V_a(r)$ es el potencial de absorción deducido con un método *ab initio* basado en un modelo de electrones quasi-libres.

Para calcular las secciones eficaces de dispersión de electrones por moléculas, partimos del modelo de átomos independientes (IAM), aplicando la comúnmente conocida como regla de adición (AR). En este paradigma la amplitud de la dispersión se calcula a partir de la suma de todas las amplitudes atómicas relevantes, incluyendo los coeficientes de fase.

Una limitación de la regla de adición anterior es que no tiene en cuenta la estructura molecular, por lo que sólo es aplicable para energías por encima de 100 eV. Para reducir esta limitación desarrollamos el método SCAR [12], que tiene en cuenta los parámetros relevantes de la geometría de la molécula (posiciones atómicas y longitudes de los enlaces) mediante el empleo de unos coeficientes de apantallamiento.

Con la corrección del apantallamiento anteriormente mencionada la validez del método se puede extender para un rango aproximado de energías entre 30 eV y 5 keV. En este rango los resultados obtenidos tienen una exactitud estimada del 10%, razón por la cual el método IAM-SCAR constituye un valioso complemento a los datos obtenidos experimentalmente.

3.5. Resultados en hidrógeno molecular

En esta sección se presentan las medidas de secciones eficaces totales de dispersión de electrones por moléculas de hidrógeno en el intervalo comprendido entre 50 eV y 5 keV , con errores experimentales del orden del 5%. Las secciones eficaces integrales elásticas e inelásticas se han calculado con diferentes métodos, de acuerdo con las energías de los electrones incidentes. Para energías menores de 40 eV se han incorporado cálculos realizados mediante el llamado método R-matrix [13], mientras que para energías incidentes intermedias ($10\text{ eV} - 10\text{ keV}$) se ha utilizado el método del potencial óptico con aproximación de átomos independientes.

A partir de una evaluación de los resultados obtenidos y de su comparación con datos teóricos y experimentales existentes en la bibliografía, se ha elaborado un conjunto completo de secciones eficaces recomendadas (elásticas, inelásticas y totales). Combinando las secciones eficaces integrales con la energía media de excitación derivada de medidas experimentales de los espectros de pérdida de energía, ha sido posible calcular los poderes de frenado de electrones en moléculas de hidrógeno en el intervalo comprendido entre 50 eV y 5 keV .

Motivación

Como se ha señalado por diferentes autores [14, 15], la interacción de los electrones secundarios con los átomos y moléculas es uno de los principales procesos involucrados en el daño por radiación causado por partículas de alta energía (electrones, fotones o iones).

Para desarrollar modelos de depósito de energía precisos es necesario tener en cuenta el efecto de los electrones secundarios. Por este motivo se necesita disponer de un conjunto completo de secciones eficaces de dispersión de electrones en un amplio margen de energías.

Las secciones eficaces a energías por encima de 500 eV han sido poco estudiadas, incluso para las moléculas más sencillas, debido a las dificultades que plantea tanto a nivel experimental como teórico. Por una parte, desde el punto de vista experimental, cuanto mayor es la energía los electrones son dispersados preferentemente hacia adelante, en la dirección del haz incidente, por lo que se requiere una gran resolución angular y en energía en los aparatos de medida para obtener medidas fiables. Por otra parte, en los cálculos teóricos, un tratamiento completo *ab initio* no es abordable a altas energías porque todos los canales de transferencia de energía, tanto discretos

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

como continuos, están abiertos, motivo por el que es necesario emplear diversas aproximaciones. Una de las más sencillas es la teoría de Born-Bethe [16,17], que aborda el problema mediante un método perturbativo válido a energías incidentes altas. A energías menores dicha aproximación, como indican algunos trabajos [18,19], sobreestima la sección eficaz total de dispersión en el caso de moléculas diatómicas (N_2 , CO , O_2) incluso a energías incidentes relativamente altas, del orden de 5 keV .

A energías intermedias y altas ($50\text{ eV} - 5\text{ keV}$) el método del potencial óptico tiende a ofrecer resultados más precisos para blancos atómicos, y se puede extender a blancos moleculares mediante la aproximación de átomos independientes [9–11,19]. Su aplicabilidad se extiende desde moléculas diatómicas hasta biomoléculas complejas. En cuanto a la zona de más bajas energías (20 eV), es más apropiado el método llamado R-matrix [13], con el que se obtienen buenos resultados para moléculas sencillas, tanto para secciones eficaces de dispersión elásticas como inelásticas.

Por lo que respecta a la molécula de hidrógeno, a pesar de ser la más sencilla, no existen estudios completos con secciones eficaces a energías incidentes intermedias y altas, aunque en la literatura se han descrito ampliamente [20,21] las interacciones de baja energía.

Procedimiento y configuración experimental

Para medir las secciones eficaces totales y los espectros de pérdida de energía se ha utilizado el sistema experimental descrito anteriormente en la sección 2.1.

Se han medido las secciones eficaces totales de dispersión de electrones por moléculas de hidrógeno para energías comprendidas entre 50 eV y 5 keV . Los espectros de pérdida de energía se han medido en el mismo margen de energías para electrones dispersados en diferentes ángulos. Los ángulos de dispersión de los electrones salientes se han seleccionado deflectando el haz dispersado con un cuadrupolo electrostático formado por un sistema de placas.

Cálculos teóricos

Las secciones eficaces integrales elásticas e inelásticas se han calculado en el intervalo energético comprendido entre 10 eV y 5 keV utilizando el método del potencial óptico descrito en diversas publicaciones [9–11].

Para energías por debajo de 45 eV también se han incorporado datos calculados utilizando el llamado método MRMPS (Molecular R-Matrix with Pseudo-States). Este método es una extensión del bien conocido método R-Matrix [13], que incluye en los cálculos los canales de transferencia de energía inelásticos, lo que permite calcular secciones eficaces de ionización y excitación en regiones próximas al primer umbral de ionización de la molécula. Se trata de un método *ab initio* basado en determinados *pseudo-estados* que representan un continuo discretizado y son soluciones del hamiltoniano molecular aunque no del hamiltoniano del sistema completo proyectil-blanco. Una descripción detallada de este método junto con cálculos relativos a moléculas de hidrógeno puede encontrarse en [22].

En los cálculos se han considerado los núcleos fijos y en la geometría correspondiente al estado de equilibrio del estado fundamental de la molécula, Se han incluido 41 estados en la expansión, de los cuales 7 están por debajo del umbral de ionización y el resto por encima, con lo que se cubre un margen de energía de 45 eV por encima del estado fundamental. La inclusión de estos nuevos canales inelásticos y el cálculo de la sección eficaz de ionización en la región próxima al umbral nos ha permitido mejorar la estimación de la sección eficaz total a bajas energías.

Los resultados obtenidos se compararán con las medidas para compilar una tabla completa de secciones eficaces recomendadas en el intervalo de 5 eV a 5 keV . Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, estos valores se han combinado con las energías medias de excitación, a su vez derivadas de los espectros de pérdida de energía, para obtener los poderes de frenado utilizados en dosimetría. Finalmente se discutirá la concordancia de estos valores con los de las bases de datos del NIST.

Se ha calculado una energía de excitación media para cada energía incidente promediando el espectro de pérdida de energía a diferentes ángulos de dispersión. La intensidad de la señal dispersada decrece a medida que aumenta el ángulo de dispersión y, por tanto, el ángulo máximo alcanzado para una energía determinada es aquel para el cual la intensidad de los picos inelásticos es menor que un 10 % de la intensidad correspondiente a 0° . Con este procedimiento nos aseguramos de que la contribución principal de la dispersión inelástica, en torno al 90 %, se incluya al promediar.

Como se ha mencionado, para altas energías de los electrones incidentes es usual realizar los cálculos de secciones eficaces en el marco de la primera aproximación de Born. Aunque en el margen de energías considerado aquí nuestros cálculos tienen importantes discrepancias en otras moléculas, cabría esperar una mayor concordancia en la molécula de hidrógeno debido a su bajo peso molecular. A efectos de poder realizar comparaciones se utilizarán los cálculos de Liu [23] con funciones de onda moleculares en la primera aproximación de Born.

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

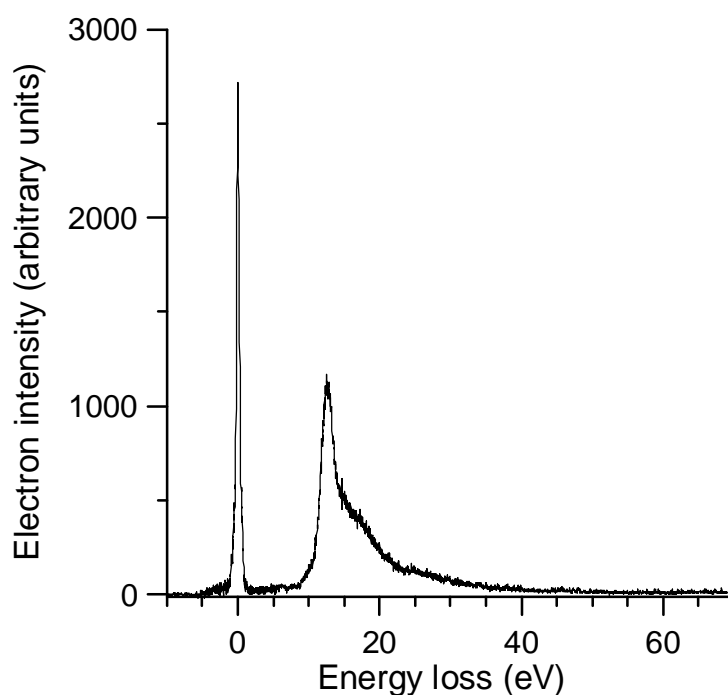


Figura 3.2: Espectro de pérdida de energía para electrones de 1 keV atravesando H₂ a una presión de 15 mTorr medido en un ángulo de dispersión de 10°.

Resultados y discusión

A modo de ejemplo, en la figura 3.2 se muestra un espectro típico de pérdida de energía para electrones incidentes de 1 keV en la cámara de colisiones con hidrógeno a una presión de 15 mTorr.

Las secciones eficaces totales medidas en el intervalo de 50 eV a 5 keV se muestran en la figura 3.3 y en la tabla 3.1 (página 73). El error experimental estimado en estos datos es del orden del 5%. En el caso de la molécula de hidrógeno el error estadístico es ligeramente mayor que en las moléculas que se han estudiado anteriormente debido a dificultades adicionales para mantener la presión constante en toda la celda de gas con una molécula tan liviana. Se han incluido también medidas previas representativas [23–28] para energías inferiores a 750 eV en la tabla y en la figura para facilitar las comparaciones.

Encontramos una concordancia excelente entre las medidas citadas y las nuestras, dentro de un margen de error del 4%. No existen medidas por encima de 750 eV en la bibliografía, pero existen valores semiempíricos hasta 2 keV obtenidos por de

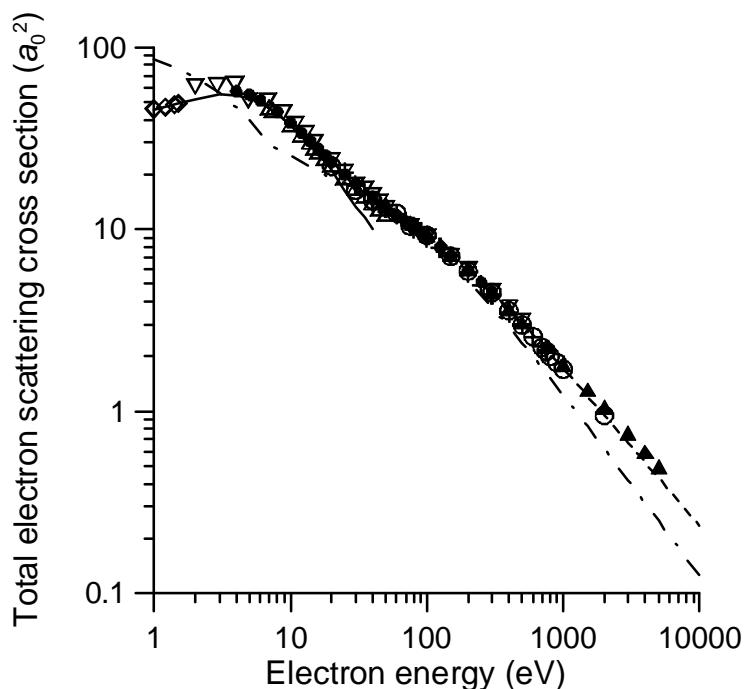


Figura 3.3: Sección eficaz total de dispersión de electrones para H_2 ; \blacktriangle , medidas en su estado actual; ∇ , resultados experimentales de la referencia [24]; \bullet , medidas de la referencia [25]; \diamond , medidas de la referencia [26]; \triangle , resultados experimentales de la referencia [27]; $+$, datos experimentales de la referencia [28]; \circ , datos semi-empíricos de la referencia [28]; $—$, cálculos con el método MRMPS; $---$, cálculos con el método del potencial óptico; $- - -$, aproximación de Born-Bethe en la referencia [23].

Heer y su grupo de trabajo [28] combinando medidas parciales de secciones eficaces elásticas e inelásticas (ionización y excitación) con diferentes aproximaciones teóricas. Con respecto a estos datos, nuestras medidas muestran una buena concordancia, dentro del 7%.

Nuestros cálculos con el método del potencial óptico muestran una concordancia razonable con los datos experimentales, dentro del 10% para energías comprendidas entre 25 eV y 250 eV. Por encima de 250 eV los cálculos muestran discrepancias con los datos experimentales, alcanzando un máximo del orden del 50%. Para energías incidentes altas este resultado es inesperado, ya que el método del potencial óptico ha dado buenos resultados en una gran variedad de blancos atómicos y moleculares.

Este resultado se puede atribuir al modelo de cálculo de los procesos inelásticos, que se consideran como interacciones binarias entre el electrón incidente y el gas de

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

electrones, considerados libres, del blanco. Es evidente que esta no es una buena aproximación para un blanco como la molécula de hidrógeno, que tiene únicamente dos electrones fuertemente correlacionados. Sin embargo, los cálculos basados en la primera aproximación de Born, que tienden a sobreestimar la sección eficaz total para moléculas más grandes en el margen de energías incidentes considerado, tienden a producir buenos resultados para una molécula tan pequeña como la de hidrógeno. Las secciones eficaces calculadas por Liu *et al.* [23] y nuestros resultados experimentales muestran una buena concordancia, dentro del 10 % para energías por encima de los 150 eV.

En la tabla 3.1 se incluyen también cálculos de secciones eficaces totales para energías por debajo de 40 eV utilizando el método MRMPS en hidrógeno molecular realizados por Faure *et al.* [22]. Los cálculos concuerdan con los datos experimentales dentro de un 10 % para energías menores de 20 eV. Cabe resaltar el excelente acuerdo, dentro del 5 %, de estos cálculos con las medidas a baja energía incidente de Ferch *et al.* [26], Brunger *et al.* [29] y Subramanian *et al.* [30]. Por encima de 25 eV estos cálculos tienden a subestimar la sección eficaz total, y pensamos que esta discrepancia puede ser debida a la utilización de un número insuficiente de canales en la descripción de los procesos de ionización [31].

A partir de las consideraciones precedentes hemos compilado un conjunto de valores recomendados para la sección eficaz total en el intervalo de 1 eV a 10 keV mediante el siguiente criterio: en el intervalo que va desde 50 eV a 5 keV usaremos nuestras medidas, con un límite de error del 5 %. En el intervalo de 5 eV a 50 eV se utilizará el promedio de los datos experimentales tomados de las referencias [23, 25–27] con una desviación estadística del 5 % también. Finalmente, por debajo de 5 eV se utilizarán los valores calculados con el método MRMPS para extrapolar, y por encima de 5 keV se utilizará la fórmula de Liu *et al.* [23] que corresponde a la primera aproximación de Born. El error estimado para los datos extrapolados es del orden del 10 %.

En la tabla 3.3 (página 75) se muestran las secciones eficaces recomendadas para dispersión de electrones por moléculas de hidrógeno en el intervalo comprendido entre 5 eV y 5 keV. En dicha tabla se han incluido también los poderes de frenado ($-dE/dx$), que corresponden a la energía media perdida por unidad de longitud por los electrones incidentes, calculados mediante la siguiente expresión:

$$-\frac{1}{\rho} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{col} = \frac{N_a}{M} \bar{E} \sigma_{inel} \quad (3.3)$$

donde ρ es la densidad másica del blanco, σ_{inel} es la sección eficaz inelástica integral, N_a es el número de Avogadro, M es la masa molecular del blanco y \bar{E} es la energía de excitación media calculada a partir del espectro de pérdida de energía medido, mediante la integración numérica en el intervalo de 10 eV a 5 keV. Por debajo de 10 eV no se ha detectado señal alguna correspondiente a procesos inelásticos que puedan dar lugar a pérdida de energía. Por encima de esta energía incidente, la energía media de excitación va aumentando hasta alcanzar un valor de saturación de unos 20.3 ± 1.8 eV a energía incidente de 100 eV. Por encima de 100 eV dicha energía de excitación permanece prácticamente constante dentro de un margen de error del 10 %, hasta llegar a 5 keV.

Teniendo en cuenta que la sección eficaz total es la suma de la parte elástica y la inelástica, y definiendo el factor $\eta = \sigma_{el} / \sigma_{tot}$ como la proporción entre secciones eficaces elástica y total, podemos escribir a partir de la ecuación (3.3):

$$-\frac{1}{\rho} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{col} = \frac{N_a}{M} \bar{E} (1 - \eta) \sigma_{tot} \quad (3.4)$$

En general, la sección eficaz total muestra una dependencia respecto de la energía de incidencia fácilmente ajustable mediante polinomios de E y $\ln(E)$, por lo que cabe esperar una dependencia energética relativamente simple para el parámetro η .

En la figura 3.4 se muestra un gráfico logarítmico del parámetro η derivado de las secciones eficaces medidas por Wingerden *et al.* [28]. Como puede verse fácilmente, los datos experimentales ajustan bien a una recta en la gráfica logarítmica, que conduce a la expresión:

$$\eta = \exp[-0.51 \ln(E) + 1.219] \quad (3.5)$$

En la tabla 3.3 se incluyen los valores del factor η calculados mediante la ecuación (3.5), así como los poderes de frenado obtenidos introduciendo esos datos en la relación (3.4). Se incluyen también los valores obtenidos de las bases de datos del NIST [32] y representados en la figura 3.5.

El error que podemos asignar a los poderes de frenado así calculados se estima combinando la incertidumbre estadística de las magnitudes involucradas en la expresión (3.3), obteniendo un límite de error del 13 %. El acuerdo con los valores obtenidos de la base de datos del NIST es bastante razonable, dentro del margen del 15 %.

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

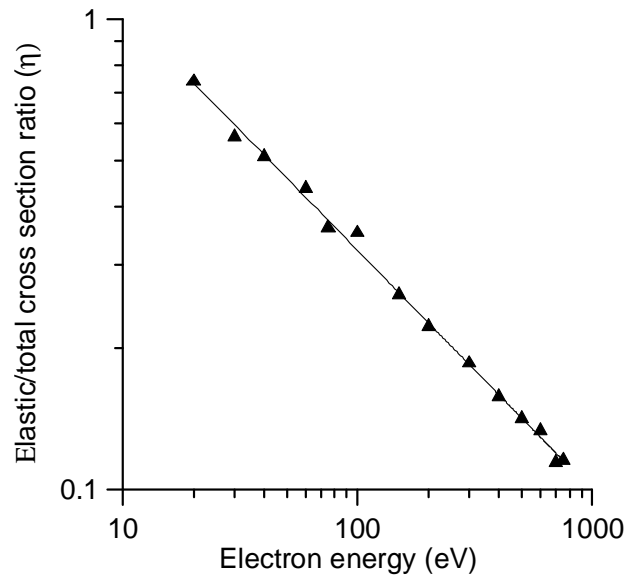


Figura 3.4: Proporción entre secciones eficaces elástica y total (parámetro η) derivada de medidas realizadas por Wingerden et al. referencia [28].

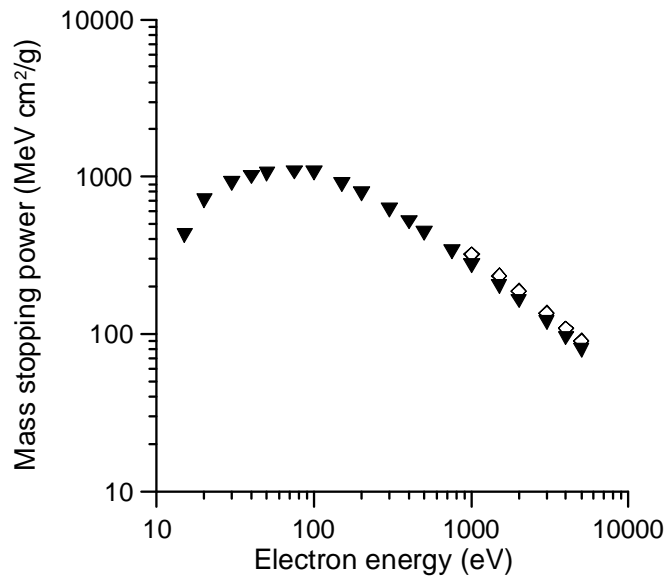


Figura 3.5: Poder de frenado para electrones en H_2 ; ▼, valores calculados; ◇, valores de las bases de datos del NIST.

Energía (eV)	Experimentales					Semi- empírico	Cálculos teóricos		
	Este trabajo	Ref. [27]	Ref. [24]	Ref. [25]	Ref. [28]	Ref. [28]	Potencial óptico	MRMPS Ref. [22]	Born- Bethe [23]
1							85.9	45.5	
1.5							76.7	49.0	
2			60.7				68.8	51.8	
2.9			61.8						
3							56.1	54.9	
3.9			62.9						
4				57.4			46.8	54.5	
4.9			51.1						
5				54.9			39.8	52.3	
6				51.0				49.4	
6.8			51.1					46.9	
7	46.9								
7.5	45.3						28.3	44.6	
8				44.2				43.0	
8.8			43.6					40.5	
10		37.9		38.3			25.3	37.3	
10.8			37.7					35.6	
12				33.9				32.6	
12.9			33.9					30.8	
14				30.3				29.7	
14.9			30.3						
15		28.3					21.2	27.4	
16				27.6				25.6	
18		24.6		25.4				23.9	
20		22.8	24.0	23.4		22.18	19	21.4	
25		19.3	20.7	20.0	20.54			16.4	
30		17.1	17.6	17.8	17.45	16.36	17	13.2	
35			16.6		15.85			11.7	

Tabla 3.1: Sección eficaz total de dispersión de electrones por moléculas de hidrógeno (H_2) en unidades atómicas (a_0^2).

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

Energía (eV)	Experimentales					Semi- empírico	Cálculos teóricos		
	Este trabajo	Ref. [26]	Ref. [24]	Ref. [23]	Ref. [27]	Ref. [27]	Potencial óptico	MRMPS Ref. [22]	Born- Bethe [28]
40		14.1	15.4	15.0	14.27	14.46	15.1	10.0	
45			14.2		13.79				
50	13.2	12.1	13.1	13.2	12.94		13.5		
60				11.9	11.99	12.24			
70				11.0	11.05				
75	10.6		10.4			10.44	10.6		
80				10.2	10.02				
90				9.61	9.64				
100	9.08		9.14	9.04	9.01	9.25	8.79		10.3
125				7.93	7.91				8.86
150	7.05		7.07	7.11	7.13	7.10	6.55		7.79
200	5.9		6.04	5.93	5.76	5.89	5.23		6.29
250				5.11	4.93				5.31
300	4.4		4.54	4.54	4.36	4.48	3.74		4.60
400	3.57		3.71		3.45	3.56	2.89		3.66
500	2.99		3.11		2.97	2.98	2.38		3.05
600					2.55	2.57			2.63
700					2.28	2.24			2.32
750	2.19				2.15	2.13	1.62		2.19
800						2.00			2.07
900						1.85			1.88
1000	1.76					1.70	1.23		1.72
1500	1.28						0.83		1.22
2000	1.02					0.947	0.623		0.954
3000	0.735						0.414		0.672
4000	0.579						0.312		0.523
5000	0.481						0.249		0.430
7500							0.166		0.301
10000							0.125		0.234

Tabla 3.2: *Continuación de la anterior*

Energía (eV)	Sección eficaz total (a_0^2)	Relación elástica/total	Poder de frenado ($\times 10^8 eV cm^2/g$)	
			Este trabajo	NIST [32]
5	54.2	1		
7.5	45.7	1		
10	38.4	1		
15	28.8	0.848	423.9	
20	23.2	0.732	703.5	
30	17.4	0.595	910.7	
40	14.5	0.514	995.2	
50	13.2	0.458	1037	
75	10.6	0.373	1065	
100	9.08	0.322	1054	
150	7.05	0.261	891.1	
200	5.9	0.226	781.9	
300	4.4	0.183	614.9	
400	3.57	0.158	514.2	
500	2.99	0.141	439.4	
750	2.19	0.115	331.8	
1000	1.76	0.0992	271.4	320.5
1500	1.28	0.0806	201.4	235.0
2000	1.02	0.0696	162.4	187.8
3000	0.735	0.0566	118.7	136.1
4000	0.579	0.0488	94.26	108.0
5000	0.481	0.0436	78.74	90.18

Tabla 3.3: Secciones eficaces recomendadas para dispersión de electrones por moléculas de hidrógeno y poderes de frenado en el intervalo energético comprendido entre 5 eV y 5 keV.

3.6. Resultados en agua

En esta sección se describen las medidas de secciones eficaces totales de dispersión de electrones por moléculas de agua en el intervalo de 50 eV a 5 keV , con un error experimental estimado en torno al 5%. Se han calculado las componentes elástica e inelástica de la sección eficaz en un amplio margen de energías, desde 1 eV hasta 10 keV , mediante el método del potencial óptico basado en la representación de átomos independientes [9, 11]. También se han incluido en los cálculos las contribuciones debidas a excitaciones rotacionales por el dipolo asociado a la molécula.

Los resultados obtenidos se han comparado con datos teóricos y experimentales previos y se ha elaborado un conjunto de valores recomendados de secciones eficaces integrales. Finalmente, se han combinado los datos colisionales junto con las energías medias de excitación derivadas de los espectros de pérdida de energía experimentales, obteniendo así los poderes de frenado de electrones en agua en el rango de 5 eV a 5 keV .

Motivación

Una de las moléculas más importantes en los sistemas biológicos es la molécula de agua y, por consiguiente, las interacciones de electrones con las moléculas de H_2O han sido objeto de estudios, tanto teóricos como experimentales, por medio de diferentes técnicas.

Se ha publicado varios estudios sobre la molécula de agua [21, 33], con tablas de valores de secciones eficaces recomendadas para los procesos de colisión más representativos, recopilados a partir de un número significativo de estudios teóricos y medidas experimentales. En estos datos se muestran discrepancias en los valores de las secciones eficaces incluso en un factor 2 para energías por debajo de 10 eV , y los datos fiables para energías por encima de 1 keV son prácticamente inexistentes. La situación no es mucho mejor en el caso de las secciones eficaces de ionización, con discrepancias del orden del 25% entre los diferentes datos por debajo de 1 keV y la ausencia en la literatura de medidas recientes para energías superiores.

En los últimos años se han realizado esfuerzos computacionales para mejorar la precisión en los cálculos de trayectorias detalladas de las partículas, pero estos esfuerzos serán infructuosos si no se mejora la precisión en los valores de las secciones eficaces empleadas en las simulaciones numéricas.

Otro parámetro importante en la evaluación de los efectos de la radiación en aplicaciones médicas y medioambientales es el poder de frenado de electrones. Este parámetro usualmente se calcula utilizando la aproximación de Born-Bethe. Como hemos visto, los poderes de frenado que hemos obtenido para el hidrógeno molecular presentan discrepancias con los valores hallados en la base de datos del NIST. Dichas discrepancias se deben probablemente a incertidumbres experimentales relacionadas con los procesos de excitación en capas internas. Es interesante obtener resultados similares para la molécula de agua, donde estos procesos pueden ser relevantes a energías superiores a 500 eV .

Las consideraciones antes mencionadas evidencian la necesidad de mejorar las bases de datos colisionales. Con este objetivo, a continuación presentamos las medidas de secciones eficaces totales de dispersión realizadas mediante un experimento de transmisión de haz para energías incidentes en el intervalo de 50 eV a 5 keV , así como las medidas de secciones eficaces de ionización derivadas de medidas simultáneas de corrientes de iones y electrones. También hemos calculado las secciones eficaces elástica e inelástica en el intervalo de 1 eV a 10 keV utilizando un potencial óptico en el marco de la aproximación de átomos independientes (página 63).

Los resultados obtenidos se han comparado con datos experimentales y teóricos disponibles en la bibliografía y se ha compilado un conjunto completo de secciones eficaces integrales de dispersión de electrones en el intervalo de 5 eV a 5 keV . Siguiendo el mismo procedimiento que aplicamos anteriormente en el estudio del hidrógeno molecular [34], hemos combinado estos valores con la energía de excitación media derivada de los espectros de pérdida de energía para calcular el poder de frenado de electrones en agua. También se ha analizado la compatibilidad de nuestros valores con los ofrecidos en la base de datos del NIST.

Procedimiento y configuración experimental

Se ha utilizado el mismo sistema experimental de transmisión de haz, descrito anteriormente en la sección 2.1, para medir las secciones eficaces totales y los espectros de pérdida de energía. Se han medido las secciones eficaces totales de dispersión de electrones para energías entre 50 eV y 5 keV , mientras que en los espectros de pérdida de energía se ha llegado hasta 10 eV en la región de bajas energías. Dichos espectros se han obtenido a diferentes ángulos de dispersión.

Para cada energía incidente se ha calculado la energía media de excitación promediando el espectro a diferentes ángulos de dispersión. Como la intensidad de la señal correspondiente al haz desviado disminuye con el ángulo de dispersión, el ángulo

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

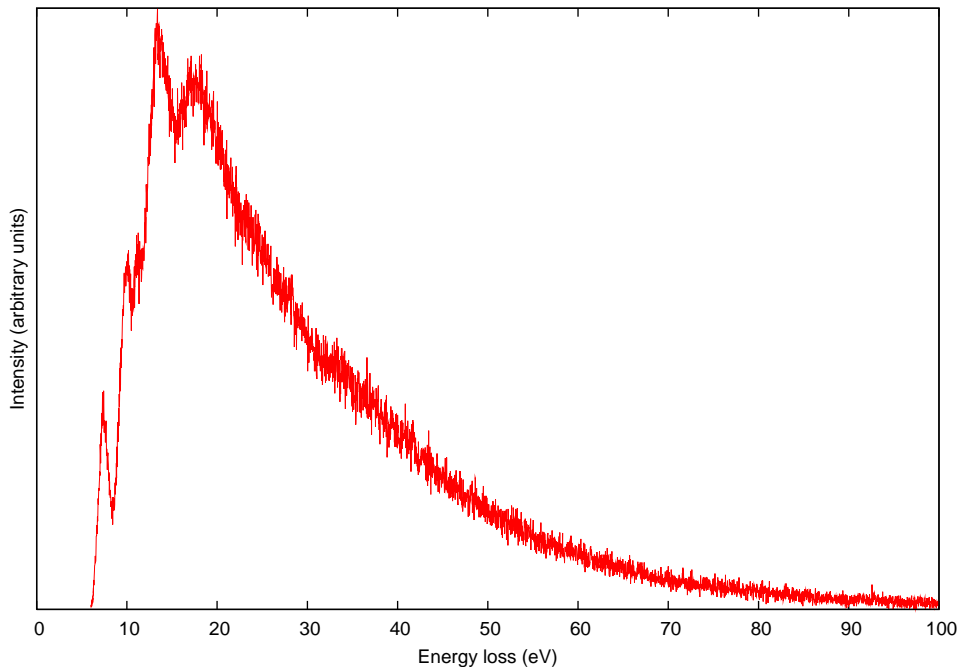


Figura 3.6: *Distribución de pérdida de energía para electrones en agua para energías menores que 100 eV.*

máximo alcanzado en las medidas para una energía incidente determinada es aquel para el cual la intensidad del pico inelástico es menor que el 10 % de la intensidad correspondiente a cero grados. Este procedimiento permite asegurar que la contribución principal de la dispersión inelástica, en torno al 90 %, queda incluida en el proceso de promediado. En la figura 3.6 se muestra el detalle de la función de distribución de pérdida de energía derivada mediante el procedimiento descrito.

Cálculos teóricos

Se ha utilizado el método del potencial óptico, descrito anteriormente, para calcular las componentes elástica e inelástica de las secciones eficaces integrales de dispersión electrón- H_2O . En estos cálculos se han incluido por primera vez mejoras relacionadas con las excitaciones rotacionales, que tienen cierta importancia en la región de bajas energías. Hasta ahora habíamos considerado la dispersión inelástica como un proceso de interacción electrón-electrón, es decir, implicando únicamente al proyectil y a los electrones del blanco. Por consiguiente, únicamente las excitaciones electrónicas

contribuían al valor del potencial, ignorando las contribuciones debidas a excitaciones vibracionales y rotacionales de la molécula.

Esta restricción no es importante en general para energías relativamente altas, pero en el caso de la molécula de agua, debido a su momento dipolar permanente, las excitaciones rotacionales son mucho mayores que en las moléculas previamente estudiadas con esta técnica. Para introducir estas correcciones se ha seguido el procedimiento sugerido por Jain [35], que consiste en calcular la sección eficaz de excitación rotacional para un dipolo eléctrico libre asumiendo que la energía transferida es suficientemente pequeña en comparación con la energía incidente, de modo que la primera aproximación de Born sea válida. En estas condiciones, se ha calculado una sección eficaz de excitación rotacional promedio para moléculas de agua a partir de la población del número cuántico rotacional a una temperatura de 300 K y asumiendo una energía de excitación media. Estas secciones eficaces de excitación rotacional se suman a la sección eficaz integral inelástica.

Siguiendo los procedimientos anteriormente descritos se han calculado las secciones eficaces integrales de dispersión de electrones (elástica, inelástica, excitación dipolar rotacional y total) en el intervalo comprendido entre 1 *eV* y 10 *keV*. La fiabilidad de estos cálculos se discutirá mediante comparación con los resultados de las medidas experimentales.

Resultados y discusión

Las secciones eficaces totales medidas en el intervalo de 50 *eV* a 5 *keV* se muestran en la figura 3.7 y en la tabla 3.4. Los errores experimentales estimados son menores que el 5%. En la figura además se han incluido medidas previas representativas de la bibliografía [35–42] a modo de comparación. Como puede verse en la figura, existe un buen acuerdo, dentro del 10%, entre todos los datos experimentales para energías incidentes en el intervalo de 50 *eV* a 1 *keV*. Por encima de este valor, las únicas medidas experimentales previas [37] divergen de las nuestras alcanzando discrepancias del orden del 30% a energía incidente de 3 *keV*. El motivo de estas discrepancias es la pobre resolución angular y en energía utilizada en las medidas de la referencia [37].

En cuanto a los datos calculados teóricamente, en la tabla 3.4 se incluyen las secciones eficaces integrales elástica e inelástica, y dentro de esta última, la contribución debida al potencial de absorción y la debida a las excitaciones rotacionales dipolares en el marco de la primera aproximación de Born. Como puede verse en la figura 3.7 la sección eficaz de dispersión total obtenida añadiendo todas las contribuciones muestra un grado de concordancia excelente con los datos experimentales en la región de

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

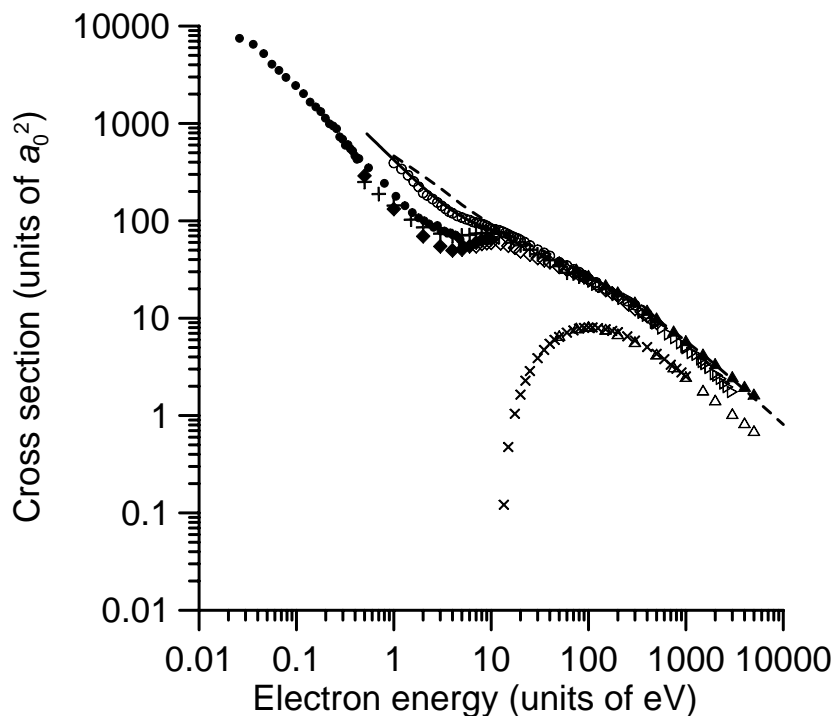


Figura 3.7: Comparativa de secciones eficaces de dispersión de electrones en H_2O total y de ionización. Medidas en su estado actual: (\blacktriangle), total de dispersión; (\blacktriangleright) de ionización. Otras medidas de la bibliografía: (\times), ref. [36]; (Δ), ref. [37]; (\bullet), ref. [38]; ($+$), ref. [39]; (\circ), ref. [40]; (\diamond), ref. [41]; (\blacktriangleright), ref. [42]; (\blacklozenge), ref. [22]. Cálculos: (- - -), potencial óptico; (—) método R-matrix ref. [43].

energías comprendida entre 50 eV y 5 keV. Sin embargo, cálculos recientes basados en modelos de potencial realizados por Vinodkumar *et al.* [44] se desvían de los nuestros por encima de 1 keV y siguen la tendencia de los datos experimentales de Zecca *et al.* [37]. Teniendo en cuenta que la exactitud de los cálculos basados en el modelo del potencial debería ser mejor a energías altas, el origen de este comportamiento no queda claro, pero en la figura 3.8 se muestra la tendencia a altas energías, y se discutirá más adelante.

Si fijamos la atención en la región de bajas energías, por debajo de 10 eV, vemos que existen discrepancias importantes entre cálculos teóricos y medidas experimentales. Nuestros cálculos aproximados concuerdan razonablemente con los cálculos utilizando el método R-Matrix de la referencia [43] entre 0.5 y 5 eV, pero las medidas

Energía (eV)	Cálculos teóricos				Experimentales	
	Elástica	Inelástica	Rotacional	Total	Ionización	Total
1	107		356	463		
1.5	98.4		253	352		
2	90.4		199	289		
3	76.0		141	217		
4	64.2		110	174		
5	55.5		90.7	146		
7.5	47.1	0.001	63.8	111		
10	42.4	0.05	49.6	92.0		
15	35.7	1.77	34.7	72.2		
20	30.1	5.47	26.9	62.5		
30	22.2	11.4	18.7	52.3		
40	18.2	12.9	14.5	45.6		
50	15.6	13.1	11.9	40.6	6.65	36.6
75	11.9	12.4	8.24	32.5	7.95	30.7
100	9.77	11.4	6.35	27.5	8.26	26.4
150	7.42	9.73	4.40	21.5	7.72	21.2
200	6.11	8.50	2.39	18.0	6.93	17.9
300	4.65	6.84	2.34	13.8	5.74	14.1
400	3.83	5.75	1.80	11.4	4.88	11.6
500	3.28	5.00	1.46	9.74	4.29	9.66
750	2.45	3.78	1.01	7.24	3.16	7.09
1000	1.98	3.07	0.775	5.82	2.54	5.66
1500	1.44	2.25	0.533	4.22	1.83	4.12
2000	1.14	1.78	0.408	3.33	1.45	3.29
3000	0.814	1.26	0.280	2.35	1.05	2.41
4000	0.635	0.987	0.215	1.84	0.845	1.92
5000	0.523	0.811	0.174	1.51	0.702	1.60
7500	0.366	0.566	0.120	1.05		
10000	0.284	0.436	0.0914	0.811		

Tabla 3.4: Secciones eficaces integrales de dispersión de electrones en agua obtenidas en este estudio mediante métodos experimentales y cálculos teóricos.

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

experimentales existentes ofrecen valores mucho más bajos, al menos un factor 2 en este margen de energías. El origen de esta discrepancia, como han apuntado algunos autores [33, 40], debe estar relacionado con la incapacidad de estos experimentos para resolver excitaciones rotacionales dominadas por una transición entre el estado fundamental y el primer nivel excitado con una energía de excitación de 4 meV , y en las que además los electrones salen dispersados preferentemente en la dirección de incidencia, hacia adelante.

Teniendo esto en cuenta, Kimura *et al.* [40] han realizado recientemente correcciones a los datos medidos por Sueoka *et al.* [45] para eliminar este efecto así como otros errores sistemáticos, y sus datos fueron considerados por Mason *et al.* [33] como valores recomendados para energías en el intervalo de 1 eV a 400 eV . Sin embargo, un estudio reciente de Čuric *et al.* [38] apunta a valores de secciones eficaces a baja energía que se encuentran entre las medidas previas y los valores calculados. Esta situación puede entenderse si se tiene en cuenta que, contrariamente a experimentos anteriores, Čuric *et al.* trabajan con una resolución energética de 1.6 meV , que es suficientemente buena para resolver los picos de las excitaciones rotacionales moleculares y permiten observar secciones eficaces totales mayores que en experimentos previos.

Para comparar medidas con cálculos teóricos parece necesario tener en cuenta que las medidas se realizan a temperatura ambiente y las excitaciones no tienen como partida el estado fundamental rotacional, sino que habrá una distribución de estados iniciales que necesariamente conducirán a valores experimentales más bajos que los cálculos realizados suponiendo siempre el estado de partida el fundamental, que tiene el nivel rotacional más bajo. En otras palabras, una comparación directa entre teoría y experimento a bajas energías no es posible a menos que seamos capaces de partir de las mismas condiciones iniciales en la molécula objetivo. Esto nos exigiría enfriar las moléculas del blanco hasta su nivel rotacional más bajo en los experimentos, o bien considerar una distribución inicial de población de estados rotacionales acertada en los cálculos.

Volviendo a la región de energías altas, es importante la comparación de las secciones eficaces totales con las que predice la primera aproximación de Born y la teoría de Bethe [16, 17, 35]. Es habitual asumir que estas aproximaciones aplican a energías incidentes altas. Sin embargo, como se ha visto en este trabajo, producen un error sistemático de sobreestimación de la sección eficaz total, y principalmente la parte elástica, para moléculas sencillas como N_2 , O_2 , CH_4 y CO_2 incluso a energías del orden de 5 keV . Es interesante analizar este punto en el caso de la molécula de agua para determinar el límite a partir del cual la aproximación de Born puede considerarse válida y, por tanto, proporcionar un criterio para extrapolar valores de la sección eficaz a energías realmente altas.

Asumiendo la validez de la representación de átomos independientes, las secciones eficaces totales para moléculas de agua se pueden derivar de las secciones eficaces correspondientes de los átomos de hidrógeno y oxígeno. Utilizando los parámetros de la teoría de Born-Bethe para átomos de oxígeno e hidrógeno calculados por Inokuti *et al.* [16, 17] hemos ajustado la siguiente expresión para la sección eficaz total de la molécula de agua en función de la energía incidente:

$$\sigma_T = \frac{1}{E} \left[1890 + 765.8 \ln(E) - 38342 \frac{1}{E} \right] \quad (3.6)$$

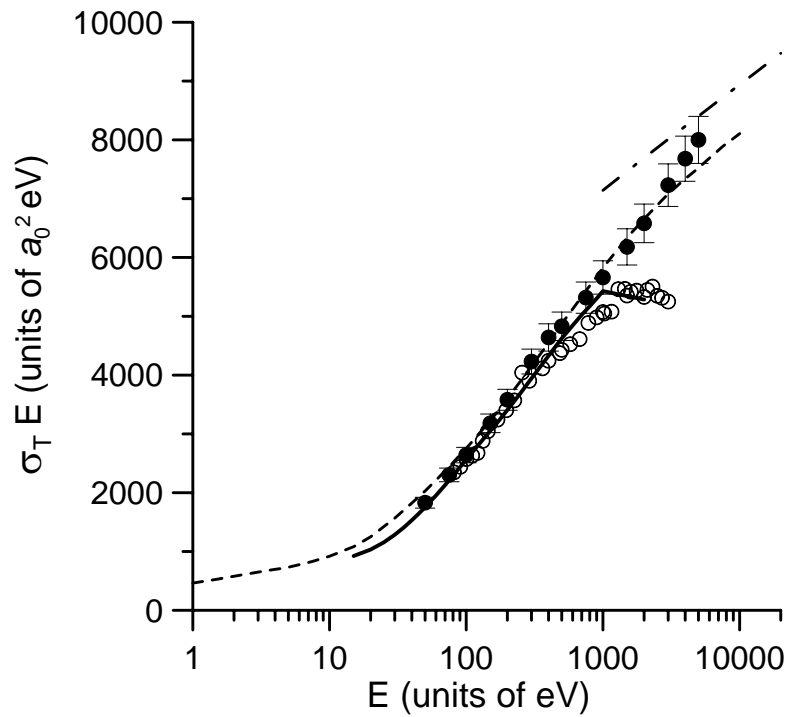


Figura 3.8: Gráfica de Fano para sección eficaz total de dispersión de electrones en agua (sección eficaz total multiplicada por la energía incidente como función de la energía en escala logarítmica): (●), nuestras medidas experimentales; (○), medidas experimentales de Zecca *et al.* [37]; (- - -), valores calculados con potencial óptico; (—), cálculos de Vinodkumar *et al.* [44]; (- · -), cálculos realizados con la aproximación de Born-Bethe.

donde la sección eficaz total σ_T se expresa en unidades de radios de Bohr al cuadrado (a_0^2) y la energía incidente E se expresa en eV .

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

La figura 3.8 representa una gráfica del producto $\sigma_T E$ frente a $\ln(E)$ calculado con la ecuación (3.6) junto con otros datos teóricos y experimentales para energías superiores a 1 keV. Como es de esperar, los datos de la ecuación (3.6) para altas energías producen una línea recta que se puede considerar como el comportamiento asintótico de las secciones eficaces totales. Tanto nuestras medidas como nuestros cálculos tienden a comportarse de acuerdo con este límite de Born-Bethe, con una discrepancia máxima de sólo el 10 % para una energía incidente de 5 keV. Sin embargo, las medidas experimentales de Zecca *et al.* [37] y los cálculos de Vinodkumar *et al.* [44], por encima de 1 keV, muestran una clara divergencia de este comportamiento límite.

Las secciones eficaces de ionización derivadas de nuestras medidas se encuentran también representadas en la figura 3.7 (página 80) y en la tabla 3.4 (página 81). Los errores experimentales estimados, incluyendo la precisión en el procedimiento de normalización, se estima que están en torno al 7%. Como puede verse en la figura hay un acuerdo excelente, dentro del 5%, con las medidas precisas realizadas por Straub *et al.* [36]. Sin embargo, cálculos realizados recientemente muestran importantes discrepancias con las medidas experimentales mencionadas: los valores obtenidos por Vinodkumar *et al.* [44] tienden a ser más bajos que los nuestros, alcanzando discrepancias del orden del 20% a 2 keV mientras que cálculos realizados por Champion *et al.* [46, 47] basados en la aproximación de Born con funciones de onda distorsionadas arrojan valores más altos que los experimentales con discrepancias incluso del 30% para energías incidentes por encima de 500 eV.

El conjunto de datos recomendados que proponemos, y que utilizaremos en las simulaciones numéricas, se ha compilado usando nuestros valores experimentales para el intervalo de 50 eV a 5 keV con un límite de error del 5%, mientras que para energías inferiores usaremos un promedio de los datos experimentales de las referencias [39] y [40], que serían los más apropiados entre 7.5 eV y 40 eV con desviación estadística del 18%. Por debajo de 7.5 eV las discrepancias experimentales son mayores del 20% y difícilmente se puede recomendar ningún conjunto de datos sin consideraciones específicas sobre las condiciones experimentales (temperatura, distribución energética de los electrones incidentes, geometría de dispersión).

Finalmente, nuestros cálculos pueden utilizarse para extrapolar las secciones eficaces totales en el margen de energías incidentes de 5 a 10 keV. Por encima de 10 keV la ecuación (3.6) proporciona valores razonables para la sección eficaz total de dispersión. Las incertidumbres estimadas para los datos extrapolados son del orden del 10%. En la tabla 3.5 (página 86) se muestra el conjunto de datos colisionales recomendados en el intervalo de energías incidentes de 7.5 eV a 10 keV.

Como se ha mencionado, en aplicaciones médicas basadas en radiación, es esencial conocer los valores del poder de frenado de electrones en agua. El método que hemos utilizado con otras moléculas ha permitido obtener valores más precisos que los cálculos basados en la aproximación de Born-Bethe, siempre que se disponga de un conjunto consistente de datos colisionales. Se han utilizado los valores de las secciones eficaces inelásticas para calcular el poder de frenado colisional ($-dE/dx$) o energía perdida por unidad de camino recorrido de los electrones en H_2O , de acuerdo con la expresión (3.3) ya utilizada en otras moléculas. Para ello se han obtenido las energías medias de excitación de los espectros de pérdida de energía experimentales para energías incidentes en el intervalo de 10 eV a 5 keV.

En este cálculo no se han incluido las excitaciones rotacionales ya que la energía transferida es del orden de unas pocas milésimas de eV. Esta hipótesis es razonable porque en nuestras medidas de espectros de pérdida de energía no hemos detectado ninguna señal inelástica por debajo de 6.5 eV. Por encima de esta energía la energía media de excitación aumenta a medida que aumenta la energía de incidencia, hasta alcanzar un valor de 32 ± 2 eV a 500 eV, que corresponde al umbral de excitación de capa interna de los átomos de oxígeno. Por encima de esta energía aumenta lentamente hasta alcanzar 40 ± 2 eV y permanece constante en este valor de saturación entre 750 eV y 5 keV.

En la tabla 3.5 se muestran los valores del poder de frenado en función de la energía incidente calculados a partir de las secciones eficaces y los espectros de pérdida de energía utilizando la expresión (3.3). El poder de frenado en agua ha sido objeto de estudios teóricos [48–51] tanto en fase gaseosa como líquida. En la figura 3.9 se muestran los valores semiempíricos que hemos obtenido junto con un conjunto de valores de disponibles en la bibliografía reciente para su comparación. En cuanto al análisis de errores, combinando las incertidumbres en las magnitudes involucradas en la expresión (3.3) se puede asignar un error del 15 % a los valores del poder de frenado obtenidos en nuestros cálculos.

Comparando con estas referencias podemos concluir que nuestros cálculos en su estado actual están de acuerdo en general, dentro de los límites de error, con los disponibles en la literatura, al menos en la medida en que los poderes de frenado de los electrones en agua que se derivan de ellos concuerdan. Esto es cierto tanto para agua en fase gaseosa como líquida, en el intervalo de 10 eV a 10 keV, produciéndose una convergencia de todos los valores a energías superiores con los valores de la base de datos del NIST [32], considerados como referencia.

Las mayores discrepancias surgen, como era de esperar, a bajas energías de incidencia. Por debajo de 100 eV, mientras que los valores obtenidos en cálculos previos

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

Energía (eV)	Sección eficaz (a_0^2)		Poder de frenado ($MeV cm^2/g$)		
	Total	coeficiente γ	Este trabajo	Ref. [52]	NIST [53]
7.5	84.0	0.00001	0.00497		
10	78.8	0.00054	0.3425	0.4584	
15	68.0	0.0245	18.53	5.845	
20	59.6	0.0876	75.84	29.75	
30	47.9	0.218	181.3	83.66	
40	41.4	0.283	245.8	136.5	
50	36.6	0.323	267.4	175.5	
75	30.7	0.381	298.9	231.3	
100	26.4	0.414	288.9	254.7	
150	21.2	0.451	260.1		
200	17.9	0.472	243.9	256.9	
300	14.1	0.494	206.4	232.0	
400	11.6	0.505	175.8	208.1	
500	9.66	0.513	149.8	187.7	
750	7.09	0.522	126.3		
1000	5.66	0.527	111.8	125.4	121.8
1500	4.12	0.532	82.26		93.12
2000	3.29	0.534	65.93	74.44	76.23
3000	2.41	0.535	48.33	56.18	56.89
4000	1.92	0.537	38.66	45.62	45.94
5000	1.60	0.537	32.23	38.66	38.82
7500	1.16	0.538	23.40		28.50
10000	0.92	0.537	18.52	22.65	22.70

Tabla 3.5: Secciones eficaces de dispersión recomendadas en agua: sección eficaz total, cociente inelástica-total y poder de frenado por unidad de masa para electrones en H_2O para energías comprendidas entre 7.5 eV y 10 keV.

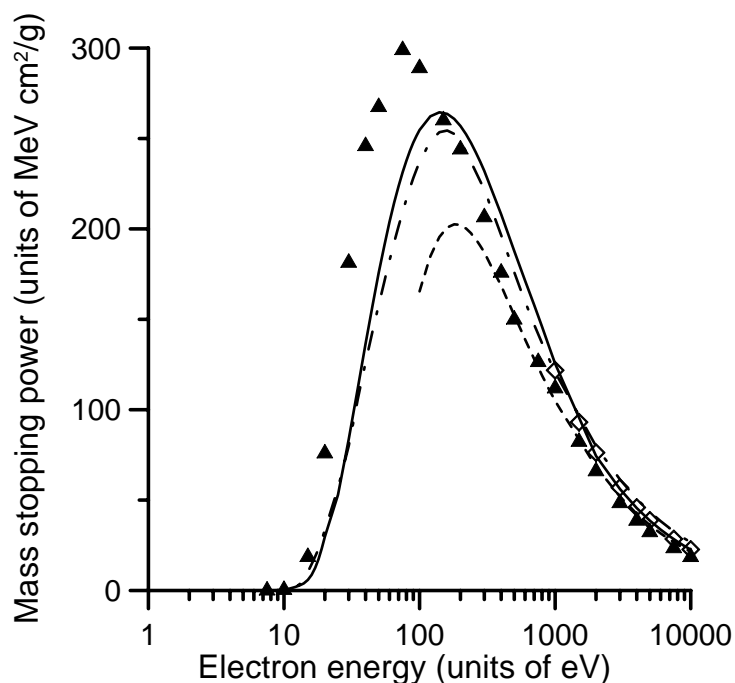


Figura 3.9: Poderes de frenado por unidad de masa para electrones en agua. (▲), nuestros resultados presentes; (◊), valores del NIST [32]; (—) cálculos en fase gaseosa ref. [47]; (- · -) cálculos en fase gaseosa ref. [46]; (- - -) cálculos en fase líquida ref. [48] y ref. [49].

empiezan a decrecer, los nuestros siguen aumentando hasta alcanzar el máximo en torno a 75 eV , siendo 30 % mayor que los obtenidos por Emfietzoglou *et al.* [49, 50] a esta energía. Esta tendencia es incluso mayor si comparamos con datos correspondientes a fase líquida. Dado que esta discrepancia puede tener su origen en la relevancia que hemos atribuido en nuestros cálculos a las excitaciones inelásticas no ionizantes, es razonable atribuir las diferencias con la fase líquida a la fuerte dependencia de estos procesos con las condiciones del entorno que rodea a la molécula. Sin embargo, a fecha de hoy no encontramos ninguna explicación para las discrepancias con los datos calculados en fase gaseosa, salvo la hipótesis de que en cálculos previos los procesos inelásticos están dominados por la ionización, que alcanza su mayor sección eficaz precisamente en torno a los 100 eV , tal como puede verse en la tabla 3.4, mientras que en las excitaciones no ionizantes se alcanza el máximo a energías inferiores. Para poder clarificar este punto serían deseables posteriores verificaciones experimentales.

3.7. Resultados en material equivalente a tejido

En esta sección se presentan los valores del poder de frenado de electrones en materiales equivalentes a tejido basados en metano, para el margen de energías incidentes de 10 eV a 10 keV . Estos resultados se han obtenido a partir de las secciones eficaces integrales inelásticas, en combinación con la energía media de excitación derivada de los espectros de pérdida de energía.

Para complementar el estudio se ha realizado una estimación de la fiabilidad de las secciones eficaces calculadas mediante su comparación con la sección eficaz total medida en un experimento de transmisión de haz. Los valores del poder de frenado obtenidos se han comparado con los valores calculados disponibles en la literatura, observándose algunas discrepancias de hasta un 25 %.

Motivación

Los materiales equivalentes a tejido se utilizan habitualmente como gas de llenado en detectores de radiación para aplicaciones dosimétricas. Asumiendo que estos materiales absorben energía de las radiaciones de un modo similar a como lo hacen los tejidos humanos blandos, estos detectores pueden proporcionar una medida directa de la dosis equivalente.

Un parámetro importante para caracterizar la respuesta de los detectores es el *poder de frenado* que ejerce el material que constituye el detector sobre las partículas de radiación. En particular, los poderes de frenado correspondientes a material equivalente a tejido basado en metano en estado gaseoso están publicados en las bases de datos del NIST (National Institute of Standards and Technology) [32] para energías del electrón incidente comprendidas entre 1 keV y 1 GeV . Estos datos se han calculado mediante el procedimiento de Born-Bethe descrito en un informe [54] de la ICRU (International Commission on Radiation Units and Measurements). Como es bien conocido, esta aproximación es sólo válida para altas energías, por encima de 10 keV para el metano [55].

Aunque los modelos sencillos de transporte de electrones se basan en esos parámetros, en la literatura son escasas las medidas directas del poder de frenado para electrones en gases. Waibel *et al.* [56] utilizaron un método indirecto basado en la variación de la corriente de iones con la presión, asumiendo que la energía media requerida para producir un par electrón-ion tiene un valor constante y bien conocido.

Esta hipótesis se acepta como válida para energías relativamente altas, es decir, por encima de 1 keV .

Recientemente se ha propuesto un método para obtener el poder de frenado de electrones en gases a energías intermedias y altas mediante la combinación de secciones eficaces inelásticas de dispersión de electrones calculadas y energías medias de excitación derivadas de espectros de pérdida energía medidos experimentalmente [57]. Hemos aplicado este método a un material equivalente a tejido compuesto por una mezcla de metano (64.4 %), dióxido de carbono (32.4 %) y nitrógeno (3.2 %). La composición del gas utilizada en los cálculos se ha chequeado comparando la sección eficaz total de dispersión de electrones calculada y la medida en un experimento de transmisión de haz, con un error experimental del orden del 5 %.

Procedimiento y configuración experimental

Para calcular poderes de frenado aplicando la fórmula (3.3) previamente hay que determinar la sección eficaz inelástica integral y la energía media de excitación. La sección eficaz inelástica se ha calculado con el método del potencial óptico descrito en [9–11]. La consistencia de estos cálculos se ha contrastado mediante comparación de la secciones eficaces totales calculadas con las medidas en un experimento de transmisión de haz.

La energía media de excitación correspondiente a una determinada energía del electrón incidente se ha calculado a partir del espectro de pérdida de energía correspondiente. Para ello se considera al espectro de pérdida de energía como una función de distribución de probabilidad y se promedia en el intervalo apropiado de energías:

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{E_0} E I(E) dE}{\int_0^{E_0} I(E) dE} \quad (3.7)$$

donde E_0 es la energía del electrón incidente e $I(E)$ es la intensidad del haz de electrones en función de la energía perdida. Los poderes de frenado por unidad de masa se pueden calcular para cada valor de la energía del electrón incidente a partir de la ecuación (3.3) introduciendo la energía de excitación calculada con la ecuación (3.7) y las secciones eficaces integrales inelásticas.

El sistema experimental utilizado para medir secciones eficaces totales de dispersión y espectros de pérdida de energía es el descrito anteriormente en la sección 2.1,

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

empleando diferentes aberturas de salida de la cámara de colisión de 1, 2 y 3 mm de diámetro, en función de las necesidades del experimento.

El gas equivalente a tejido se ha preparado como una mezcla gaseosa de metano (64.4 %), dióxido de carbono (32.4 %) y nitrógeno (3.2 %), y se ha utilizado una botella de vidrio rellena con el gas a una presión de 2 bar, controlando las presiones parciales de los tres gases con un manómetro de capacitancia absoluta (MKS Baratron 127A).

Resultados y discusión

Las secciones eficaces totales de dispersión para el material equivalente a tejido basado en metano se han medido para energías comprendidas entre 100 eV y 5 keV. Los espectros de pérdida de energía se han medido en el mismo margen de energías para electrones dispersados en diferentes ángulos, entre 0 y 15 grados.

Como la intensidad de la señal dispersada decrece a medida que aumenta el ángulo de dispersión, el ángulo máximo alcanzado para una energía determinada es aquel para el cual la intensidad de los picos inelásticos es menor que un 10 % de la intensidad correspondiente a 0 grados. Con este procedimiento nos aseguramos de que la contribución principal de la dispersión inelástica, en torno al 90 %, se incluya al promediar.

En la figura 3.10 se muestra un espectro típico de pérdida de energía. Corresponde a electrones incidentes de 750 eV en una mezcla gaseosa a una presión de 10 mTorr en la cámara de colisión y electrones dispersados en un ángulo de 10 grados.

También se han calculado las secciones eficaces mediante el método del potencial óptico descrito anteriormente. En este caso, al tratarse de una mezcla de gases, se han calculado las secciones eficaces de dispersión integrales elásticas e inelásticas correspondientes a las moléculas de metano, dióxido de carbono y nitrógeno (CH_4 , CO_2 y N_2). Las correspondientes al material equivalente a tejido se han derivado de las anteriores promediando según su proporción en la mezcla. La sección eficaz total de dispersión de electrones se ha obtenido sumando las contribuciones elástica e inelástica.

En la figura 3.11 se muestran las secciones eficaces elásticas e inelásticas calculadas con el método del potencial óptico junto con las correspondientes a medidas de secciones eficaces totales, y en la tabla 3.6 (página 96) se ha compilado un conjunto completo de secciones eficaces de dispersión de electrones, junto con los poderes de frenado, para energías comprendidas entre 10 eV y 10 keV. La precisión de los cálculos se puede estimar por comparación de las secciones eficaces totales calculadas y las medidas en el experimento.

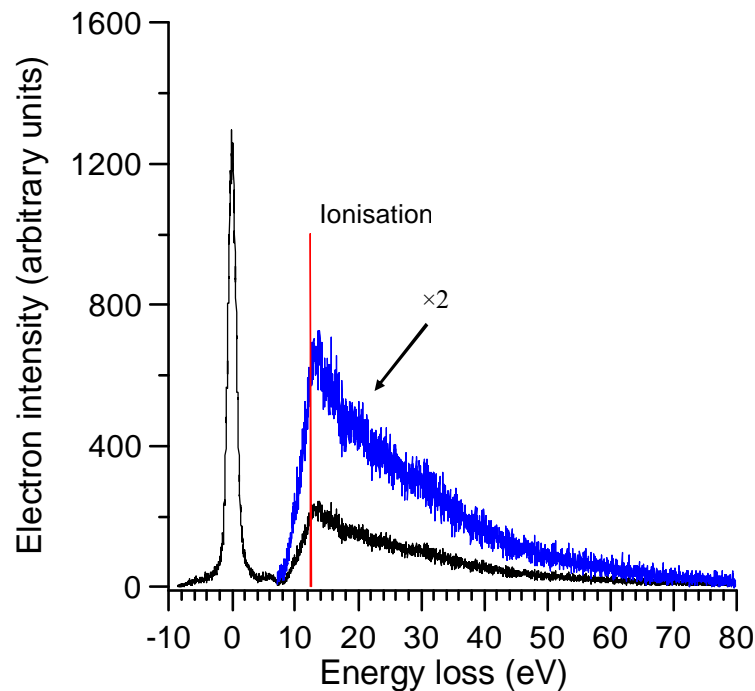


Figura 3.10: Espectro de pérdida de energía para electrones de 750 eV atravesando material equivalente a tejido basado en metano. Presión 10 mTorr, ángulo de dispersión 10 grados.

El error experimental estimado para estos datos es del orden del 5%. El error adicional inducido por la composición de la mezcla de gases se ha incluido en la incertidumbre estadística repitiendo las medidas varias veces en preparaciones diferentes con la misma composición.

Existe una concordancia razonable entre valores teóricos y experimentales. Para energías del electrón por encima de 1 keV los valores de la sección eficaz total experimental tienden a ser mayores que los valores calculados, y la diferencia se agranda a medida que la energía aumenta, alcanzando una discrepancia máxima del orden del 10% a 5 keV. Este es el valor que podemos asumir en el error de los cálculos en el estado actual.

La energía de excitación media se ha obtenido mediante el promedio del espectro de pérdida de energía para diferentes ángulos de dispersión. En el caso de energías incidentes por encima de 750 eV hemos encontrado un valor medio de 32 ± 5 eV, que además es independiente del valor de la energía incidente dentro de la incertidumbre

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

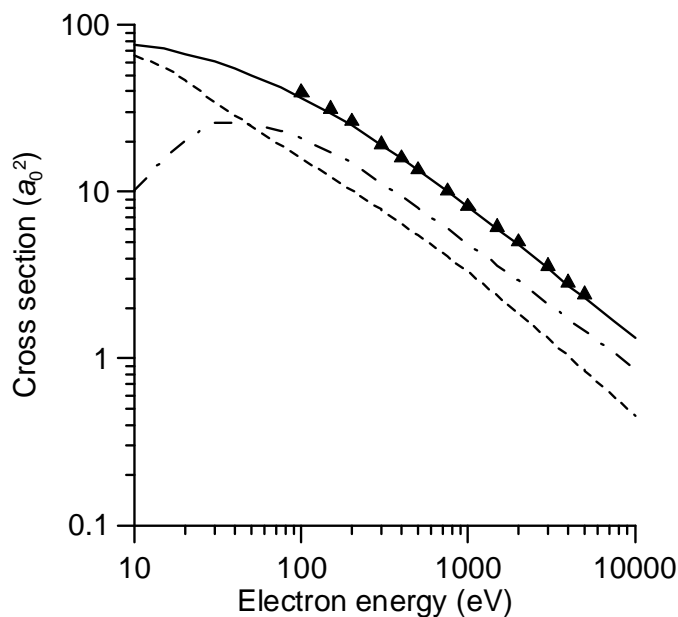


Figura 3.11: Secciones eficaces integrales medidas y calculadas para dispersión de electrones en material equivalente a tejido: \blacktriangle , sección eficaz total medida; —, sección eficaz total; - - -, sección eficaz elástica; - · -, sección eficaz inelástica.

estadística. A energías incidentes menores, la energía de excitación media decrece con la energía, alcanzando un valor de 29 ± 4 eV a 100 eV y 9 ± 2 eV a 10 eV.

Los poderes de frenado por unidad de masa para electrones en material equivalente a tejido, derivados de la ecuación (3.3) se muestran en la figura 3.12 y en la tabla 3.6 para energías incidentes comprendidas entre 10 eV y 10 keV. La incertidumbre de estos valores se ha estimado como una combinación cuadrática de los errores mencionados anteriormente, y es del orden del 17%. En la figura se han incluido también, para su comparación, los poderes de frenado a altas energías de la base de datos del NIST [32] y los valores calculados en la referencia [54] utilizando la aproximación de Born-Bethe [16]. Los resultados calculados con dicha aproximación producen sistemáticamente valores mayores que nuestro cálculo, en torno al 25% más altos. Dado que la aproximación es válida únicamente para electrones incidentes de alta energía, es difícil estimar un límite de error por debajo de 10 keV. Por tanto, aunque la discrepancia es apreciable, puede considerarse dentro del solapamiento de los límites de error asignados a ambos conjuntos de datos.

Waibel *et al.* [56] han obtenido más recientemente valores de poderes de frenado para material equivalente a tejido utilizando métodos experimentales basados en

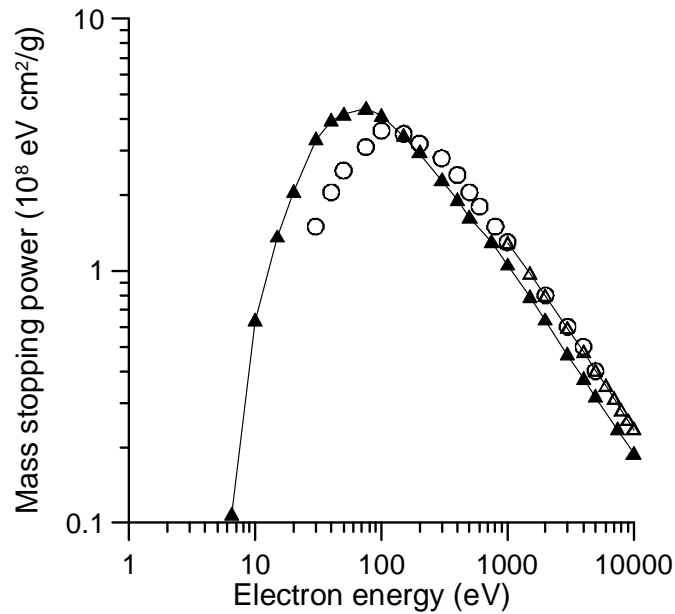


Figura 3.12: Poder de frenado por unidad de masa para electrones en material equivalente a tejido basado en metano; ▲, Cálculos en su estado actual; ○, Datos de Waibel *et al.* [56]; △, Base de datos del NIST [32].

medidas de ionización junto con cálculos teóricos basados en secciones eficaces de dispersión inelástica. Estos dos conjuntos de datos son razonablemente concordantes. Hemos utilizado en nuestras comparaciones su conjunto de datos experimentales, ya que los propios autores los consideran más fiables, con un error del orden del 10 %.

Como se muestra en la figura, hay una buena concordancia entre los datos experimentales de la referencia [56] y los nuestros para energías incidentes comprendidas entre 100 y 200 eV, en donde las dos curvas se cortan. Por debajo de 100 eV las curvas se separan, alcanzando una discrepancia del 70 % a 50 eV.

La causa de esta discrepancia no está clara todavía. En la tabla 3.6 se observa que el valor máximo de la sección eficaz inelástica se alcanza en torno a los 40 eV, debido a la contribución a dicha sección eficaz de los procesos de excitación electrónica en las moléculas del gas. Así pues, en los resultados de Waibel *et al.* el poder de frenado estaría gobernado principalmente por la sección eficaz de ionización, que alcanza su valor máximo en torno a los 100 eV, mientras que en los nuestros el poder de frenado está gobernado por la sección eficaz inelástica total, que alcanza su valor máximo en torno a 40 eV, debido al peso de las excitaciones electrónicas a bajas energías. Habida cuenta que nuestro sistema experimental se ha diseñado especialmente para energías

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

intermedias y altas, sería deseable obtener nuevas y más precisas medidas de espectros de pérdida de energía para electrones incidentes con menos de 100 eV, con vistas a clarificar este particular.

Para energías por encima de 100 eV los datos de la referencia [56] tienden a coincidir con los datos del NIST [32], y muestran un acuerdo excelente para energías por encima de 1 keV, mientras que nuestros valores se sitúan un 25 % por debajo de ambos. Esta discrepancia se puede incluir en las barras de error estimado para ambos conjuntos de datos, pero hay una desviación sistemática en el comportamiento, por lo que puede ser interesante detenerse a analizar las posibles causas.

De acuerdo con la ecuación (3.3) los valores calculados para nuestros poderes de frenado dependen solamente de dos parámetros, la sección eficaz integral inelástica de dispersión y la energía media de excitación. Si consideramos una energía incidente de 1 keV, que es muy favorable para nuestro sistema experimental y para los cálculos teóricos, el perfecto acuerdo obtenido entre los valores medido y calculado de la sección eficaz total, tiende a apoyar la idea de que a esta energía la incertidumbre es bastante menor que la cota del 10 % que hemos estimado. De hecho, a esta energía la causa de discrepancias entre medidas y cálculos puede atribuirse exclusivamente a la incertidumbre en el valor de la energía media de excitación.

El método utilizado por Waibel *et al.*, se basa en el valor de la derivada de la corriente de iones como función de la presión y en la energía media requerida para producir un par ion-electrón (W). Asumiendo un tratamiento correcto de las corrientes de iones, el valor W es el parámetro que debemos analizar para interpretar las discrepancias entre sus resultados y los nuestros. Si un haz de electrones incide en la mezcla gaseosa hasta que sea totalmente detenido y depositando una energía total E en el medio a través de colisiones inelásticas, entonces la energía media de excitación \bar{E} y el parámetro W se pueden calcular como

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \frac{E}{N_{inel}} \\ W &= \frac{E}{N_+}\end{aligned}\tag{3.8}$$

donde N_{inel} es el número total de colisiones inelásticas y N_+ es el número de colisiones ionizantes. Como N_{inel} debe ser necesariamente mayor que N_+ se deduce que la energía media de excitación es siempre menor que el valor de W o energía necesaria para producir un par de cargas, y eso es cierto para cualquier valor de la energía de los electrones incidentes.

El valor del factor W utilizado por Waibel *et al.* es de 30.3 eV con una incertidumbre menor del 1%. Esto sugiere que si determinásemos la energía media de excitación con más precisión, obtendríamos valores para el poder de frenado incluso menores que los presentados en este trabajo, y la discrepancia sistemática con los resultados previos persistiría.

Como conclusión podemos decir que hemos utilizado las secciones eficaces inelásticas de dispersión de electrones y la energía media de excitación para obtener los poderes de frenado en material equivalente a tejido basado en metano, en el intervalo energético comprendido entre 10 eV y 10 keV , y hemos encontrado importantes discrepancias con medidas previas de Waibel *et al.* [56] para energías por debajo de 100 eV . El origen de estas diferencias no queda claro y deberá ser el objeto de investigaciones posteriores. Para energías por encima de 1 keV los resultados que obtenidos son sistemáticamente inferiores a los valores disponibles en la base de datos del NIST en un 25%. Aunque la diferencia cae dentro de los márgenes de error estimados, las apreciaciones basadas en los valores del parámetro W para electrones en metano parecen indicar que dicho valor no es consistente con el método semiempírico utilizado en este trabajo.

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

Energía (eV)	Secciones eficaces (a_0^2)				Poder de frenado ($\times 10^8 eV cm^2/g$)
	Total experimental	Total calculada	Elástica	Inelástica	
10		75.5	65.3	10.2	0.627
15		72.1	56.1	16.0	1.35
20		67.1	46.7	20.4	2.04
30		60.5	34.6	25.9	3.29
40		54.7	28.5	26.1	3.90
50		49.8	24.7	25.1	4.13
75		42.2	19.0	23.1	4.35
100	39.3	36.7	15.8	20.9	4.08
150	31.3	29.6	12.2	17.3	3.39
200	26.4	25.1	10.2	14.9	2.92
300	19.3	19.1	7.81	11.3	2.27
400	16.0	15.8	6.43	9.37	1.90
500	13.5	13.5	5.51	7.99	1.62
750	10.1	10.1	4.10	6.00	1.29
1000	8.16	8.15	3.29	4.87	1.04
1500	6.11	6.00	2.37	3.63	0.779
2000	5.00	4.81	1.87	2.94	0.632
3000	3.57	3.47	1.32	2.14	0.460
4000	2.86	2.75	1.03	1.72	0.369
5000	2.43	2.30	0.847	1.46	0.313
7500		1.67	0.590	1.08	0.232
10000		1.32	0.456	0.867	0.186

Tabla 3.6: Secciones eficaces integrales y poderes de frenado para electrones en material equivalente a tejido basado en metano.

3.8. Resultados en tetrahidrofurano

En esta sección se describen las medidas de secciones eficaces totales de dispersión de electrones por moléculas de tetrahidrofurano (C_4H_8O) en el intervalo de 50 eV a 5 keV , con errores experimentales en torno al 5%. Además se han calculado las componentes elástica e inelástica de la sección eficaz en un amplio margen de energías, desde 1 eV hasta 10 keV , con el método del potencial óptico descrito en [9–11]. También se han obtenido las secciones eficaces de ionización parciales y totales, combinando las medidas simultáneas de electrones e iones con un análisis del tiempo de vuelo de los fragmentos iónicos producidos. Por último, a partir de estas medidas se ha derivado una distribución de energía promedio, con el objetivo de proporcionar datos para los modelos de simulación del daño inducido por electrones en los sistemas biomoleculares.

Motivación

El tetrahidrofurano- (C_4H_8O) (THF) es una biomolécula de gran interés debido a que posee una estructura similar a la de los componentes del azúcar del ADN y el ARN [5]. Hasta la fecha de nuestro estudio las secciones eficaces de dispersión de electrones por THF se habían medido y calculado para energías bajas e intermedias [5, 58]. Sin embargo, para energías por encima de los 500 eV , no existían apenas datos experimentales o teóricos sobre la interacción de los electrones con esta molécula.

Las consideraciones antes mencionadas han motivado el presente estudio, en el que se han determinado experimentalmente las secciones eficaces totales de dispersión de electrones midiendo la atenuación de un haz de electrones al atravesar una muestra de THF, para energías entre 50 y 5 keV . También se han calculado las secciones eficaces de ionización parciales y totales con una técnica de haz cruzado pulsado, en combinación con un análisis del tiempo de vuelo de la fragmentación molecular inducida.

Otros dos parámetros importantes en las simulaciones, empleados para definir trayectorias de partículas individuales, son la función de distribución de pérdida de energía y la distribución en energía de los electrones secundarios. Hemos obtenido ambas funciones de distribución a partir de las medidas directas del espectro de pérdida de energía de los electrones primarios y del análisis energético de los electrones secundarios producidos, respectivamente.

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

Procedimiento y configuración experimental

La medida de las secciones eficaces totales y de los espectros de pérdida de energía se realizó utilizando el equipo descrito en la sección 2.1. Sin embargo, en contraste con el procedimiento utilizado en 2.1, las secciones eficaces de ionización se han medido en un segundo sistema de forma independiente.

Las secciones eficaces totales se midieron para energías entre 50 eV y 5 keV , mientras que los espectros de pérdida de energía se midieron en el mismo rango de energía pero para diferentes ángulos de dispersión. Estos ángulos se seleccionaron deflectando el haz dispersado con un sistema electrostático de placas que conforman un cuadrupolo. En la figura 3.13 se muestra un ejemplo típico de espectro de pérdida de energía para un haz de electrones incidente de 1000 eV , una presión en la celda de gas de 10 mTorr y un ángulo de análisis de 10° .

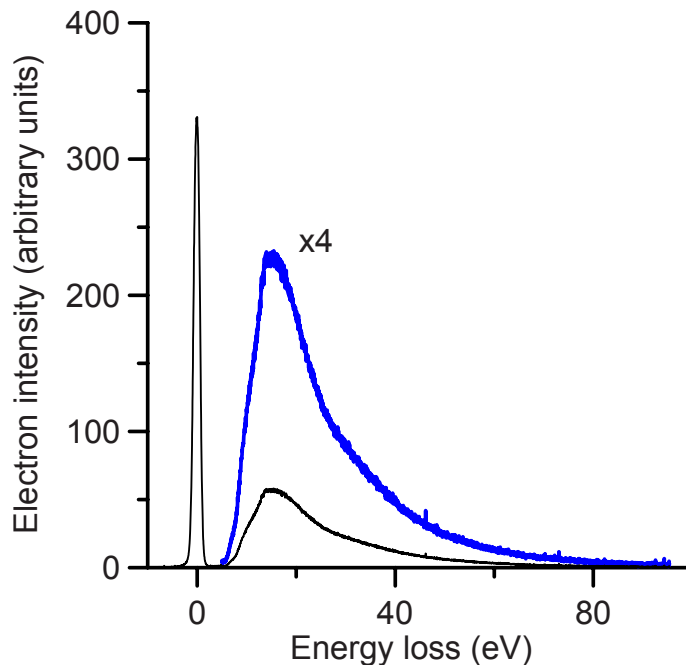


Figura 3.13: Ejemplo típico de espectro de pérdida de energía para un haz de electrones incidente de 1000 eV , una presión en la celda de gas de 10 mTorr y un ángulo de análisis de 10° .

El segundo sistema experimental, empleado para las medidas de las secciones eficaces de ionización, se muestra esquemáticamente en la figura 3.14. El cañón de electrones consiste en un filamento emisor, electrodos de enfoque y extracción, y un sistema elec-

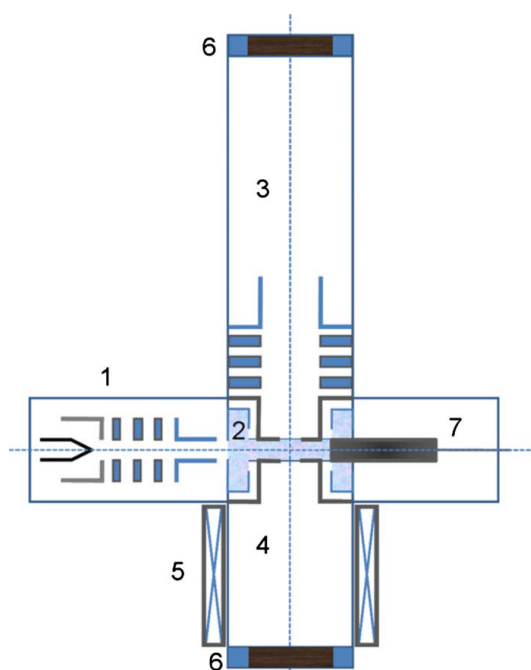


Figura 3.14: Sistema experimental para determinar las secciones eficaces de ionización parcial y total por impacto de electrones: 1, cañón de electrones (filamento, lentes de enfoque del electrodo de control y placas deflectoras); 2, celda de gas; 3, tubo de deriva de los iones (electrodo de extracción, lentes de enfoque y placas deflectoras); 4, tubo de deriva de los electrones; 5, bobinas magnéticas; 6, detectores de placa microcanal; 7, jaula de Faraday.

trostático de cuadrupolo para conducir el haz hasta la cámara de colisión. La cámara de colisión es una celda de gas que está limitada a lo largo de la dirección del haz de electrones por dos orificios de 0.5 y 2 mm de diámetro, respectivamente, separados entre sí 30 mm. En la dirección perpendicular al haz incidente se encuentran situados otros dos orificios de 2 mm de diámetro y una separación de 3 mm. Estas cuatro aperturas definen la geometría de la región de colisión, en la cual el gas objeto de estudio se introduce mediante una válvula de aguja a una presión conocida, controlada por un manómetro capacitivo MKS Baratron. Obsérvese que cada apertura perpendicular define la entrada a un tubo de deriva con bombeo diferencial. El tubo de deriva más largo, de 1.5 m, dirige el haz de iones resultante por medio de dos orificios adicionales, de 3 mm de diámetro, y un sistema electrostático de cuadrupolo que controla la dirección de los iones. Finalmente los iones son detectados por una configuración de placas microcanal en dos etapas que operan en modo de detección de pulso único. El otro tubo de deriva, con una longitud de 0.5 m, transporta y detecta los electrones secun-

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

darios extraídos. Con objeto de incrementar la longitud de las trayectorias recorridas por los electrones, se aplica externamente un campo magnético paralelo de intensidad variable (0–0.01 T). Al igual que en el caso de los iones, los electrones secundarios se detectan mediante un detector de microcanal de dos etapas, operando en modo de recuento de pulso único.

El haz de electrones primario en este segundo sistema se pulsó mediante la aplicación de un tren de pulsos de +10 V al electrodo de control del cañón, con una duración del pulso de 10^{-5} s y una frecuencia de repetición de 10^4 Hz . En las aperturas perpendiculares se aplicaron pulsos de extracción bipolares de amplitud variable, hasta 400 V , en sincronía con los pulsos del haz de electrones.

Con esas condiciones, los iones y electrones secundarios se extraen en direcciones opuestas hacia los respectivos tubos de deriva. Las señales de los iones y electrones secundarios se almacenaron de forma independiente en función del tiempo, mediante un osciloscopio digital de dos canales modelo Tektronix TDS3032C. Los electrones primarios, transmitidos a través de la celda de gas, se detectaron mediante una jaula de Faraday. Los valores promedio de las corrientes de electrones se midieron con un electrómetro Keithley 6517A.

Las medidas de intensidad total correspondiente a los iones, normalizadas por las corrientes de los electrones primarios para cada valor de energía de los electrones, proporcionan las secciones eficaces relativas de ionización total en función de la energía de los electrones entre 50 y 5000 eV . Para una energía dada, las secciones eficaces parciales (correspondientes a los diferentes fragmentos de iones observados) se determinaron a partir del espectro de tiempo de vuelo proporcionado por el tubo de deriva de los iones. Estos valores relativos se colocaron en una escala absoluta mediante la normalización de las secciones eficaces de ionización por impacto de electrones para el N_2 a 1000 eV , cuyo valor es de $(0.85 \pm 0.05) \times 10^{-16}$ cm^2 , de acuerdo con medidas previas disponibles en la literatura [59–63]. Análogamente, la distribución de energías de los electrones secundarios se obtuvo de las medidas de tiempo de vuelo proporcionadas por el tubo de deriva de los electrones.

Resultados y discusión

Las secciones eficaces totales medidas en este estudio, desde 50 eV hasta 5 keV , se muestran en la tabla 3.7 y en la gráfica de la figura 3.15. Los errores experimentales estimados para estos datos son inferiores al 5 % (en la referencia [63] se puede encontrar un análisis detallado de las principales fuentes de error). Las medidas previas disponibles en la literatura [64,65] se incluyen también en la gráfica para su comparación. Tal

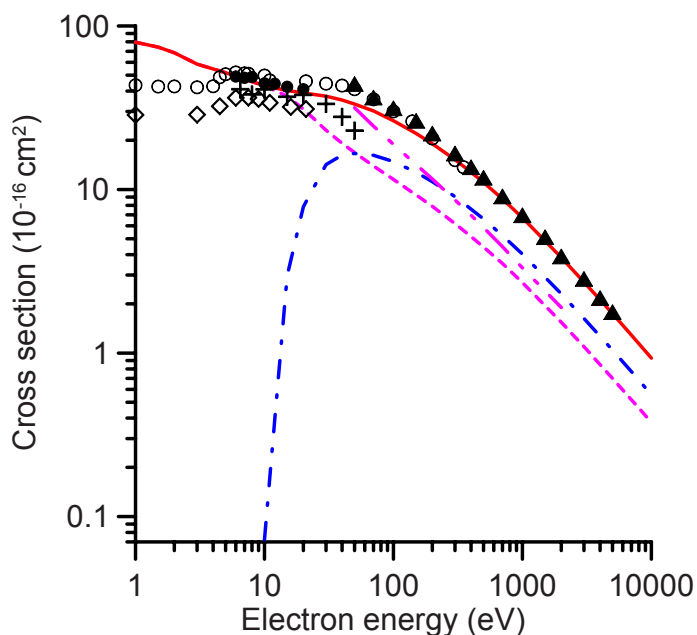


Figura 3.15: Secciones eficaces de dispersión de electrones en THF: (\blacktriangle), secciones eficaces totales medidas en el presente estudio; (\circ), secciones eficaces totales experimentales correspondientes a la referencia [64]; (\diamond), secciones eficaces totales experimentales correspondientes a la referencia [65]; (—), secciones eficaces totales calculadas en este estudio; (- · -), secciones eficaces inelásticas calculadas en este estudio; (- - -), secciones eficaces elásticas calculadas en este estudio; (- · · -), secciones eficaces elásticas calculadas en la referencia [66]; (+), secciones eficaces elásticas experimentales publicadas en [67]; (\bullet), secciones eficaces elásticas experimentales publicadas en [68].

como se muestra en la gráfica 3.15, existe una buena concordancia, dentro del error experimental, entre los datos de nuestro estudio y los obtenidos por Mozejko *et al.* [64], alcanzando una diferencia máxima del 9% a 400 eV. Los datos para energías bajas de Zecca *et al.* [65] son sistemáticamente inferiores a los de [64], pero exhiben una dependencia con la energía similar. Esta discrepancia se debe a la pobre resolución angular del aparato utilizado en [65] en comparación con el empleado en [64]. Corrigiendo este efecto mediante la utilización de las secciones eficaces diferenciales medidas por Colyer *et al.* [67], los datos de la referencia [65] se incrementan hasta un 40%, alcanzando así un acuerdo satisfactorio con los presentados en [64].

Con respecto a los datos teóricos, la tabla 3.7 también incluye nuestros cálculos de las secciones eficaces integrales elásticas e inelásticas (contribución del potencial de absorción). Como se puede apreciar en la figura 3.15, las secciones eficaces totales

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

de dispersión de electrones teóricas, obtenidas mediante la suma de las mencionadas secciones eficaces parciales, muestran una excelente concordancia con nuestros datos experimentales en la región de solapamiento de energía (50–5000 eV). Sin embargo, las secciones eficaces integrales elásticas calculadas por Mozejko y Sanche [66], obtenidas con un modelo de átomos independientes, muestra importantes discrepancias con los presentes resultados, siendo un 23 % mayores que los nuestros para 2000 eV, incrementándose la diferencia hasta llegar al 88 % para 50 eV. El origen de esta discrepancia no está claro, ya que aunque nuestro modelo con corrección del apantallamiento [69] mejora significativamente los resultados del cálculo basado en átomos independientes, esto no explica la discrepancia del 23 % para 2000 eV.

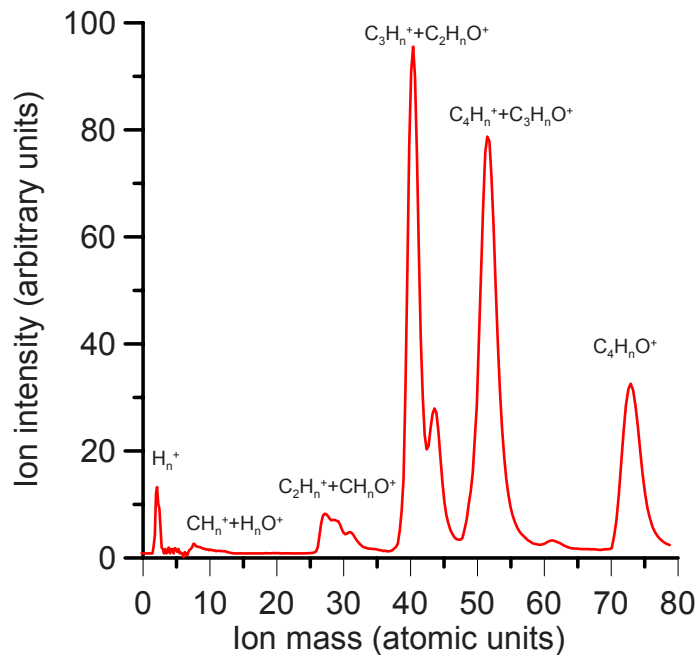


Figura 3.16: Espectro de masas de los fragmentos de iones, derivados a partir de los espectros de tiempo de vuelo, para una energía de los electrones incidentes de 1000 eV.

Por debajo de 50 eV, esperábamos que nuestro método fuese menos fiable a medida que la energía decrece. Sin embargo, como se puede observar en la figura 3.15, medidas recientes llevadas a cabo por Colyer *et al.* [67] y Dampc *et al.* [68, 70] muestran un acuerdo razonable con nuestras secciones eficaces integrales elásticas calculadas, incluso para energías tan bajas como 10 eV.

En cuanto a nuestros datos de secciones eficaces de ionización, en la figura 3.16 se representa un espectro de masas de iones típico derivado del espectro de tiempo de vuelo, en el que se muestra el patrón de fragmentación iónica para una energía de los

Energía (eV)	Cálculos teóricos (10^{-16}cm^2)			Experimentales (10^{-16}cm^2)	
	Elástica (σ_{el})	Inelástica (σ_{inel})	Total (σ_{tot})	Ionización (σ_{ion})	Total (σ_{tot})
1	79.5		79.5		
1.5	74.2		74.2		
2	68.6		68.6		
3	58.5		58.5		
4	54.6		54.6		
5	51.8		51.8		
7	47.3		47.3		
10	43.1	0.07	43.2		
15	37.2	2.97	40.3		
20	31.1	7.84	38.9		
30	23.0	14.2	37.2		
40	19.2	16.2	37.2		
50	16.8	16.6	33.3	11.2	44.2
70	13.9	16.2	30.2		36.5
100	11.5	14.8	26.3	12.5	31.4
150	9.27	12.7	22.0	12.0	26.3
200	7.90	11.1	19.1	9.89	22.0
300	6.19	9.04	15.2	7.90	16.6
400	5.15	7.59	12.8	6.57	13.7
500	4.45	6.61	11.1	5.64	11.8
700	3.53	5.24	8.76		9.08
1000	2.70	4.03	6.72	3.39	6.96
1500	1.95	2.91	4.86	2.49	5.11
2000	1.54	2.30	3.84	1.99	3.90
3000	1.09	1.63	2.72	1.46	2.84
4000	0.851	1.27	2.12	1.16	2.17
5000	0.700	1.04	1.74	0.978	1.78
7000	0.518	0.770	1.29		
10000	0.378	0.557	0.932		

Tabla 3.7: Secciones eficaces integrales de dispersión de electrones en THF obtenidas en este estudio mediante métodos experimentales y cálculos teóricos.

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

electrones incidentes de 1000 eV . Como se puede ver, nuestra resolución de masas está algo limitada, de modo que aquellos fragmentos que difieren sólo en una unidad de masa no se pueden resolver totalmente. En la figura 3.17 y en la tabla 3.8 se muestran nuestras medidas de las secciones eficaces totales y parciales entre 50 eV y 5 keV . Los errores experimentales para los datos de ionización total, incluyendo la precisión del procedimiento de normalización empleado, se han estimado en torno al 7%. Para las secciones eficaces parciales, las incertidumbres estadísticas tienden a ser mayores para los fragmentos menos abundantes, alcanzando un valor máximo cercano al 15% para los fragmentos iónicos del tipo H_n^+ ($n = 1, 2$).

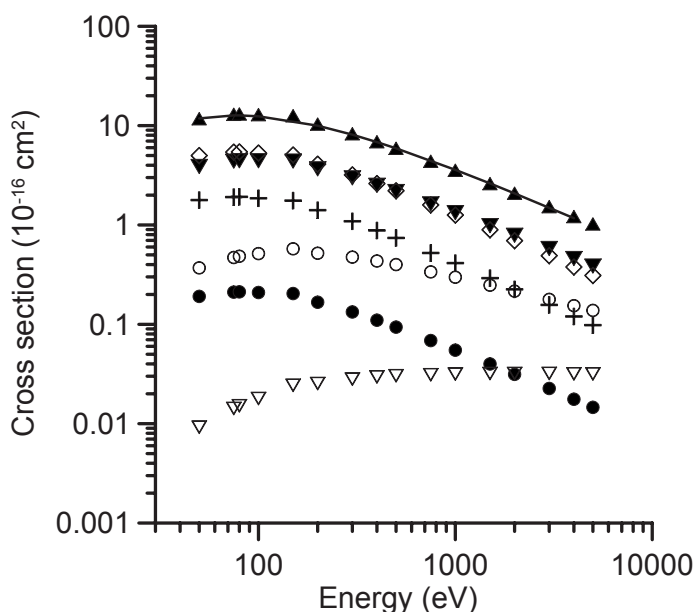


Figura 3.17: Secciones eficaces de ionización totales y parciales por impacto de electrones en THF: (\blacktriangle), secciones eficaces totales de ionización medidas en nuestro estudio; (—), secciones eficaces totales de ionización calculadas en la referencia [66]. Secciones eficaces de ionización parcial correspondientes a: (∇), H_n^+ ; (\bullet), $CH_n^+ + H_nO^+$; (\circ), $C_2H_n^+ + CH_nO^+$; (\blacktriangledown), $C_3H_n^+ + C_2H_nO^+$; (\diamond), $C_4H_n^+ + C_3H_nO^+$; (+), $C_4H_nO^+$.

Como se puede apreciar en la figura 3.17, nuestros datos de ionización total absoluta muestran una excelente concordancia, dentro del 6%, con los cálculos de la referencia [66] derivados del modelo *BEB* (Binary-Encounter-Bethe).

Para modelar los efectos de la radiación a nivel molecular, se necesita una distribución de energía de los electrones secundarios generados para cada energía de la radiación de ionización primaria. Como se mencionó anteriormente, las medidas de tiempo de vuelo de los electrones secundarios producidos por la ionización del blanco

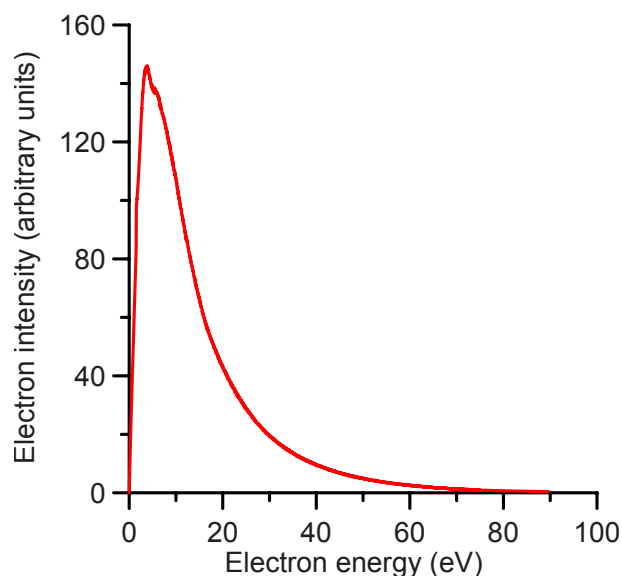


Figura 3.18: Distribución promedio de la energía de los electrones secundarios generados en THF, para energías del electrón incidente por encima de 100 eV.

proporciona una distribución de energía para cada valor de energía de la radiación primaria. En la práctica, sin embargo, esto representa un enorme volumen de datos que hay que incorporar a la simulación, por lo que usualmente se emplea una distribución promedio. Esta distribución promedio se forma promediando nuestras distribuciones de energía medidas para energías de impacto entre 100 eV y 5 keV. La función de distribución resultante se muestra en la figura 3.18. Conviene reseñar que nuestras medidas de tiempo de vuelo de electrones han sido calibradas utilizando un sencillo cañón de electrones con una dispersión en energía de 500 meV. Por lo tanto esperamos que la exactitud en los valores absolutos para las energías de los electrones esté dentro del 10%. Como se observa en la figura, las energías más probables de los electrones secundarios están alrededor de 4 eV, con una energía promedio resultante de 14.8 ± 1.5 eV para nuestras distribuciones medidas.

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

Energía (eV)	Sección eficaz (10^{-16}cm^2)						Total (σ_{ion})
	H_n^+	$CH_n^+ + H_nO^+$	$C_2H_n^+ + CH_nO^+$	$C_3H_n^+ + C_2H_nO^+$	$C_4H_n^+ + C_3H_nO^+$	$C_4H_nO^+$	
50	0.191	0.0092	0.370	3.88	4.99	1.78	11.2
75	0.211	0.0142	0.470	4.39	5.42	1.91	12.4
80	0.212	0.0151	0.484	4.43	5.44	1.92	12.5
100	0.209	0.0179	0.515	4.43	5.31	1.86	12.3
150	0.204	0.0243	0.575	4.4	5.07	1.76	12.0
200	0.167	0.0253	0.520	3.67	4.10	1.41	9.89
300	0.133	0.0280	0.475	2.98	3.20	1.09	7.90
400	0.11	0.0295	0.434	2.51	2.61	0.881	6.57
500	0.0937	0.0303	0.400	2.17	2.21	0.741	5.64
750	0.0687	0.0310	0.337	1.63	1.59	0.523	4.18
1000	0.0550	0.0315	0.298	1.33	1.26	0.414	3.39
1500	0.0399	0.0319	0.248	0.984	0.895	0.292	2.49
2000	0.0314	0.0319	0.216	0.789	0.696	0.225	.99
3000	0.0226	0.0320	0.178	0.580	0.491	0.157	1.46
4000	0.0176	0.0317	0.154	0.460	0.378	0.120	1.16
5000	0.0146	.0316	0.138	0.386	0.310	0.0981	0.978

Tabla 3.8: Secciones eficaces de ionización parcial y total por impacto de electrones en THF.

3.9. Resultados en pirimidina

En esta sección se presentan las medidas de secciones eficaces totales de dispersión de electrones por moléculas de pirimidina (1,3-diazina) en el rango comprendido entre 8 y 500 eV. Las medidas se han realizado aplicando un fuerte campo magnético en la dirección axial, utilizando para ello el equipo descrito en la sección 2.2.

Después de tener en cuenta la aceptación angular (resolución angular para la dispersión frontal) del aparato, se ha comprobado que los resultados obtenidos están de acuerdo con anteriores predicciones teóricas. A este respecto el formalismo IAM-SCARD [71] ha resultado ser un complemento extremadamente útil para el experimento, proporcionando las secciones eficaces $\sigma - \sigma_{forw}$ que emulan las condiciones exactas del experimento, lo que ha permitido establecer unas comparaciones realistas.

Motivación

La pirimidina ($C_4H_4N_2$, 1,3-diazina) está presente en diversas moléculas biológicas, tales como las bases de ADN y ARN citosina, timina y uracilo. Aunque estas bases son potencialmente más interesantes, la pirimidina es más estable al calentamiento, y su fase líquida a presión normal está muy próxima a la temperatura ambiente, haciéndola mucho más accesible para experimentos de dispersión, particularmente aquellos que se llevan a cabo en fase gaseosa. Por lo tanto constituye un modelo adecuado para explorar las propiedades de dispersión de electrones de las biomoléculas antes mencionadas.

La pirimidina pertenece al grupo puntual C_{2v} y exhibe un fuerte momento dipolar permanente de entre 2.28 y 2.39 D [72–74], por lo que cabe esperar una cierta preeminencia de las excitaciones rotacionales [71, 75] en el proceso de dispersión a energías más bajas. En los últimos años se han publicado diversos estudios sobre la dispersión electrón-pirimidina. Sin embargo, según la información de que disponíamos a fecha de realización de este estudio, las secciones eficaces totales experimentales sólo se habían obtenido utilizando positrones como proyectil [71, 76]. Nuestro estudio aporta como novedad la determinación experimental de las secciones eficaces totales de dispersión de electrones, y resulta de gran utilidad para comprobar la autoconsistencia de las secciones eficaces integrales, cuya suma debe coincidir con la sección eficaz total.

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

Procedimiento y configuración experimental

Se ha utilizado el analizador de colisiones mediante confinamiento magnético del haz de electrones, descrito anteriormente en la sección 2.2, para medir los espectros de transmisión y las secciones eficaces totales de dispersión de electrones por pirimidina.

Las primeras pruebas del nuevo sistema experimental tuvieron como objeto aspectos geométricos (enfoque y alineamiento) del haz de electrones generado, seguido por la inspección de las curvas de transmisión obtenidas, con especial atención al comportamiento en la zona de corte ($eV_R \approx E$, siendo V_R el potencial de retardo) y la resolución en energía. Como se explicó anteriormente, el haz de electrones entra en la cámara de colisión después de la colimación, a través de un orificio de entrada de 1 mm de diámetro. En el interior de la cámara, el campo magnético alcanza un valor máximo de aproximadamente 0.2 T, capaz de mantener un diámetro de haz similar después de la dispersión para energías del electrón de hasta 2 keV (el máximo radio de giro del movimiento circular perpendicular del electrón tras la dispersión es, según cálculos, de 0.5 mm para electrones de 1 keV y una dispersión $\theta = 90^\circ$).

Se ha verificado el enfoque y alineamiento del haz, tanto en vacío como con la cámara llena de gas (SF_6), y se ha observado que no excede 1 mm de diámetro y 0.5 mm de desplazamiento lateral desde el eje geométrico de la cámara. Estas desviaciones son debidas a las tolerancias mecánicas de los colimadores, así como al filamento y su base. Por lo tanto, se prevé que la localización efectiva de electrones tras la dispersión, y antes de entrar en el analizador, esté en un radio de menos de 1 mm alrededor del eje para todas las energías incidentes hasta 1 keV.

La resolución en energía δE del haz para una configuración dada (energía incidente, campos magnéticos aplicados, tasa de emisión/corriente del filamento) se obtiene de la curva de transmisión $I(V_R)$ en vacío, donde I es la intensidad de haz transmitida (tasa de recuento de electrones) y V_R es el potencial de retardo. Dicha curva se adquiere efectuando una rampa del potencial de retardo mediante el programa LabVIEW de recuento de electrones descrito en la sección 2.2.3. Durante la ejecución de la rampa se aprecia un claro decrecimiento en la intensidad cuando nos hallamos cerca de la energía del haz incidente E .

En la figura 3.20 se muestran ejemplos que incluyen la distribución de la densidad de energía, obtenida mediante un ajuste gaussiano de la derivada de la curva de transmisión. Cuando una especie objetivo está presente en la cámara de colisión, la curva de transmisión adopta una forma diferente, sin un corte brusco. Esto ocurre porque E_{\parallel} (componente paralela de la energía cinética del electrón tras la colisión), que en vacío presenta una distribución casi normal, tiende a decrecer en respuesta a

los cambios tanto de energía del electrón como del ángulo de dispersión $E'_{\parallel} = E' \cos^2 \theta$, donde E' es la energía del electrón después de la colisión (figura 3.19). Como resultado, $I(V_R)$ presenta ondulaciones que se originan de la superposición del espectro de pérdida de energía y la distribución angular de los electrones dispersados. Hay que señalar que la dispersión angular del haz primario, que depende del balance entre los campos magnéticos B y B_g (concretamente de la compensación de las componentes de B en la región del cañón de electrones), es un factor que influye de manera crucial en el comportamiento en la zona de corte de la curva de transmisión (y por tanto en la resolución en energía). En este estudio, la resolución en energía se define como $\delta E = e(V_{R,90} - V_{R,10})/2$, donde $V_{R,90}$ y $V_{R,10}$ son los potenciales de retardo correspondientes al 90 % y 10 % de los electrones transmitidos. Para los casos de secciones eficaces estudiados, las resoluciones en energía se sitúan en el rango entre 0.37 eV y 5.7 eV, y generalmente se constató que son muy similares a los valores FWHM (anchura total a mitad del máximo) de las derivadas obtenidas. La mejor resolución observada corresponde a 0.25 eV para una energía de 12 eV del electrón incidente.

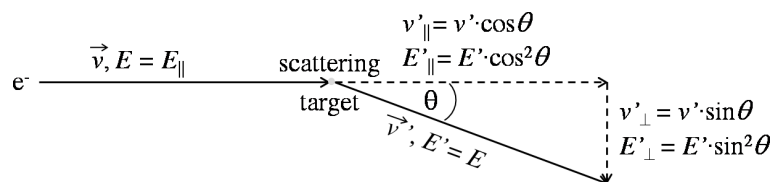


Figura 3.19: Componentes paralela y perpendicular de la velocidad y la energía cinética de un electrón dispersado elásticamente.

Protocolo de Medida

Los ensayos preliminares y de validación de nuestro sistema de dispersión de electrones revelaron que ciertos aspectos del flujo de trabajo experimental son especialmente críticos para lograr medidas exactas y reproducibles de las secciones eficaces totales. Estos protocolos se tuvieron en cuenta durante la preparación, medida y análisis de los experimentos realizados, y pueden resumirse en los siguiente puntos:

- Antes de comenzar una serie de medidas, la temperatura de los solenoides y del filamento emisor necesita mantenerse estable, con objeto de evitar derivas en la intensidad de la señal. Durante las medidas los cambios de temperatura se mantuvieron en el rango de $\pm 1^\circ$.

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

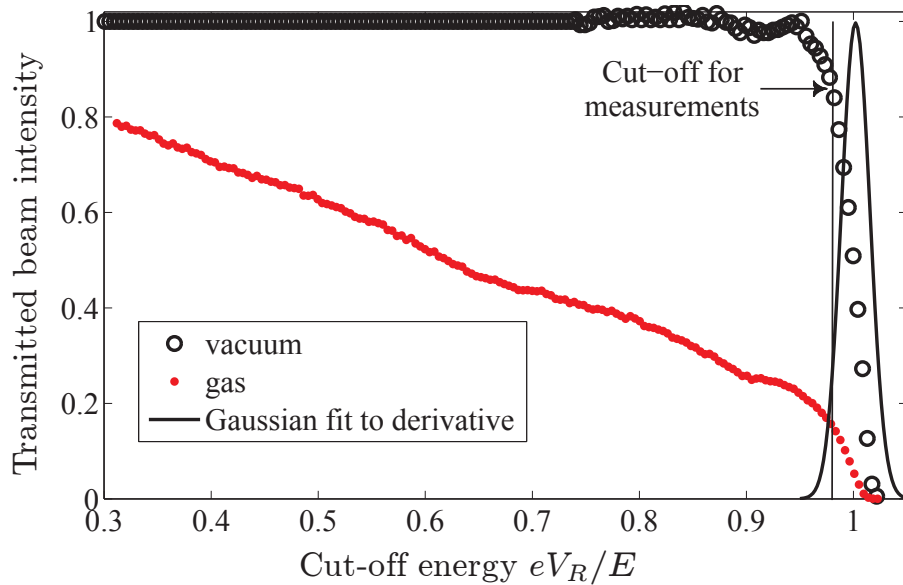


Figura 3.20: Ejemplo típico de curva de transmisión en vacío y para 1.5 mTorr de pirimidina, para una energía incidente E de 70 eV. También se representa la función de ajuste gaussiano a la derivada de la curva de transmisión en vacío (densidad de la distribución de energía del electrón). La intensidad del haz transmitido se ha normalizado al valor máximo ($V_R = 0$). La valores de la energía de corte del analizador del potencial de retardo son relativos a la energía incidente E .

- Hay que tener cuidado de no exceder la tasa máxima de electrones en el detector (unos 10000 pulsos por segundo), de otro modo las pérdidas de señal debidas a un incremento del tiempo muerto pueden no ser despreciables. Esto es de particular importancia para la curva de atenuación, ya que el tiempo muerto dependerá de la tasa de recuento (e indirectamente, de la presión del gas), introduciendo resultados sesgados en la curva experimental. Por este motivo se han excluido de la curva aquellos puntos de medida con tasas de recuento muy elevadas.
- Antes de introducir la muestra en la cámara de colisión, debe asegurarse un ajuste adecuado de los campos magnéticos mediante la verificación en la curva de transmisión de la resolución y el comportamiento en la zona de corte. Mientras que el papel principal de B_g (ver figura 2.6) es contrarrestar B en la región del cañón de electrones y reducir de este modo la dispersión angular, en los presentes experimentos se utiliza B_{RPA} para ayudar a enfocar los electrones durante su paso a través del analizador.

- Para mejorar la eficacia del analizador de energías durante las medidas de atenuación, se ha escogido un valor del potencial de retardo (energía de corte) que corresponde al 85 % del máximo de intensidad del haz en el vacío. Se ha constatado que este criterio asegura medidas estables y reproducibles.
- Por último, los ciclos de medidas que presentaban una histéresis entre aumentos y reducciones de presión (ver ecuación (3.9)), han sido excluidos de los análisis posteriores.

Para obtener el valor de la sección eficaz total para una energía del electrón incidente se realiza una serie de mediciones, consistentes típicamente en un conjunto de entre 7 y 10 curvas de atenuación adquiridas en direcciones alternas (aumentando o disminuyendo la presión). Cada curva consta a su vez de entre 7 y 12 puntos de medida (presión P e intensidad I). En la figura 3.21 se muestran algunos ejemplos representativos para diferentes energías incidentes. Se han evitado los puntos de medida correspondientes a valores de presión muy bajos ($\leq 1 \text{ mTorr}$), ya que ocasionalmente se observaron efectos de focalización del plasma alrededor de los orificios de la cámara de colisión.

Los datos experimentales se ajustaron a una curva de atenuación exponencial $I(p)$, de la cual se obtiene la sección eficaz total σ_{expt} de acuerdo con la ley de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-nl\sigma_{\text{expt}}} = I_0 e^{-pl\sigma_{\text{expt}}/kT} \quad (3.9)$$

Donde I_0 es la intensidad del gas sin atenuación (en vacío), n es la densidad numérica del gas, p es la densidad del gas de la cámara, $l = 141,3 \text{ mm}$ es la longitud efectiva de la cámara de colisión, k es la constante de Boltzmann y $T = \sqrt{T_c T_m}$ es la temperatura del gas en Kelvin calculada teniendo en cuenta el efecto de transpiración térmica [6] entre el manómetro a $T_m = 318 \text{ K}$ y la cámara de colisión a T_c .

Para validar nuestro aparato y procedimientos de medida se realizaron medidas preliminares de secciones eficaces con argón para energías en el rango 20–500 eV. La concordancia resultó ser excelente (con diferencias inferiores al 2.5 %) entre nuestros resultados y los publicados previamente por Nickel *et al.* [77], Szymtkowski *et al.* [78] y Zecca *et al.* [79].

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

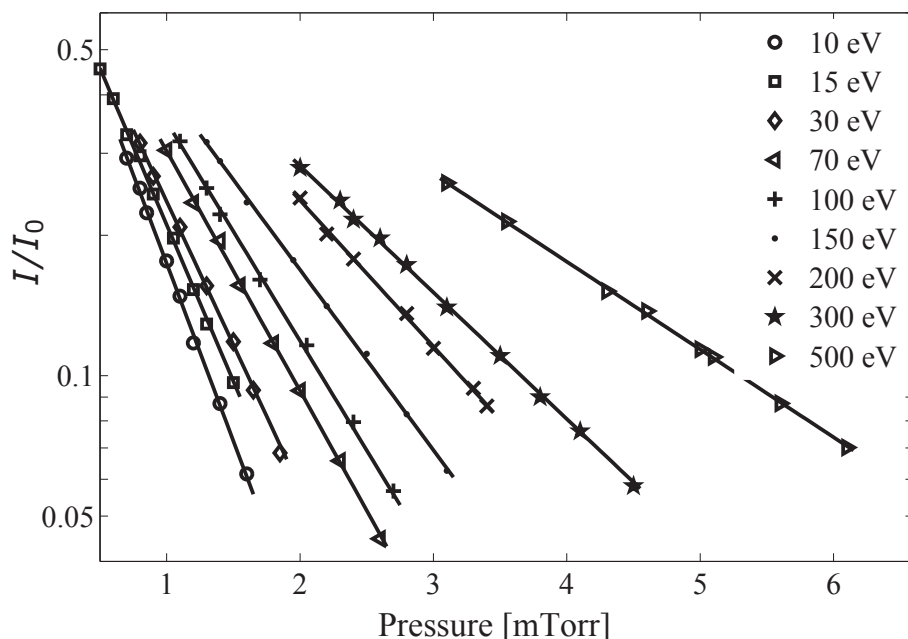


Figura 3.21: Ejemplo de curvas de atenuación correspondientes a la dispersión de electrones por pirimidina, para energías del electrón incidente entre 10 y 500 eV. Se muestran los datos experimentales originales (p , I) y la función de ajuste exponencial.

Incertidumbres estadísticas y aceptación angular

Las incertidumbres experimentales en las medidas de las secciones eficaces totales llevadas a cabo con el sistema de dispersión de electrones confinado magnéticamente son debidas a diferentes elementos. La longitud efectiva de la cámara de colisión $l = l_{geom} + d_1 + d_2$ (donde l_{geom} es la longitud geométrica y d_1 y d_2 son los diámetros de los orificios de entrada y salida de la celda de dispersión) está afectada por una incertidumbre del $\pm 1.1\%$. Por otro lado, las medidas de presión en el interior de la cámara tienen una exactitud dentro del 0.5% , de acuerdo con la calibración del fabricante. La temperatura de la cámara de colisión se determina por medio de un termopar de tipo K, con un error del 1% para el rango de temperaturas observado. Además la energía del haz incidente también está afectada por un error de aproximadamente $+1$ eV, cuando se emplea como estimación la diferencia entre el potencial de aceleración (en el filamento) y la energía de corte del haz (en el analizador). Esto corresponde, para el rango de energías estudiado, a un $0.2 - 10\%$ de la energía incidente, lo que se traduce en una incertidumbre entre el 0.2% y el 2% en el valor resultante de la sección eficaz (a 500 y 10 eV, respectivamente). La desviación estándar entre las medidas de

cada serie, calculada como una medida de la reproducibilidad experimental, resultó ser $\leq 4\%$. Esta cantidad engloba diversos factores, tales como la estabilidad del filamento emisor, la estabilidad de la temperatura y las fluctuaciones de la señal causadas por los componentes electrónicos, así como la incertidumbre en la determinación de la curva de atenuación, obtenida mediante el ajuste de los valores medidos a una función exponencial.

Combinando los factores antes mencionados, se obtiene una precisión general en la determinación experimental de la sección eficaz total del orden del 4.4% para energías incidentes ≥ 20 eV, e inferiores al 5% para energías incidentes ≤ 15 eV.

Además de la incertidumbre general de naturaleza estadística mencionada anteriormente, la aceptación angular $\delta\theta$ del aparato introduce una limitación y presenta una importante fuente de errores sistemáticos. Debido al confinamiento magnético en la dirección axial, los electrones dispersados atravesarán el analizador si la energía cinética E'_{\parallel} , correspondiente a la componente paralela de su velocidad v'_{\parallel} , puede superar el potencial de retardo V_R , de modo que $m_e v'_{\parallel}{}^2/2 \geq eV_R$ (donde m_e es la masa del electrón, y se puede asumir una relación no relativista entre la velocidad y la energía cinética para los electrones de energía inferior a 500 eV). Esos electrones son por tanto identificados como “no dispersados” y no contribuyen a la medida de atenuación del haz. La aceptación angular en la dirección de avance (que coincide con la aceptación angular de los electrones dispersados elásticamente durante las medidas de la sección eficaz total) puede así calcularse fácilmente a partir de la resolución en energía δE obtenida de la correspondiente curva de transmisión.

La relación entre la aceptación angular y la resolución en energía viene dada por las siguientes expresiones:

$$E'_{\parallel} = E \cos^2(\delta\theta) = E - \delta E \quad (3.10)$$

$$\delta\theta = \arccos \sqrt{1 - \frac{\delta E}{E}} \quad (3.11)$$

Por el contrario, los electrones dispersados inelásticamente son discriminados eficientemente por el analizador del potencial de retardo. Por consiguiente, a la hora de comparar con otros datos de secciones eficaces totales, es necesario tener en cuenta que los valores experimentales de nuestro trabajo representan, de hecho, un valor parcial:

$$\sigma_{expt} \approx \sigma(E) - \sigma_{forw}(E) < \sigma(E) \quad (3.12)$$

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

$$\sigma_{forw} = 2\pi \left(\int_0^{\delta\theta} \frac{d(\sigma_{el} + \sigma_{rot})}{d\Omega} \sin\theta d\theta + \int_{180-\delta\theta}^{180} \frac{d(\sigma_{el} + \sigma_{rot})}{d\Omega} \sin\theta d\theta \right) \quad (3.13)$$

donde σ_{el} y σ_{rot} denotan las sección eficaz elástica y rotacional, respectivamente. Aunque deberíamos haber considerado también las excitaciones vibracionales del estado fundamental, estas vibraciones se estima que representan menos del 1% de la contribución asociada a la dispersión elástica, en terminos de secciones eficaces [76,80]. Por lo tanto se ha despreciado su contribución al error sistemático en comparación con la derivada de la dispersión elástica y de las excitaciones rotacionales.

La aceptación angular de las medidas llevadas a cabo está comprendida entre $3.3^\circ - 14.6^\circ$ y se detalla explícitamente para cada valor experimental de la sección eficaz. También se ha incluido una estimación del error sistemático, a partir de los resultados calculados mediante el método IAM-SCARD [71,76]. Este método es similar al IAM-SCAR pero incluye las interacciones dipolares (ver tabla 3.9).

Resultados y discusión

Las secciones eficaces experimentales $\sigma_{expt}(E)$ correspondientes al rango de energías 8–500 eV se muestran en la tabla 3.9. También se incluye la aceptación angular para cada medida y una estimación del error sistemático ($\delta\sigma_{expt}$), calculado mediante la siguiente expresión:

$$\delta\sigma_{expt}(E) = \frac{\sigma_{forw}(E)}{\sigma(E) - \sigma_{forw}(E)} \sigma_{expt}(E) \quad (3.14)$$

Para esta estimación se ha utilizado como referencia los cálculos del método IAM-SCARD, incluyendo las contribuciones rotacionales tratadas como una interacción dipolar [71,75].

La figura 3.22 muestra los resultados experimentales actuales junto con otros previamente publicados, correspondientes al método IAM-SCAR(D) [71,75], el modelo escalado de dispersiones cuasi-libres (SQFSM) de Ferraz *et al.* [81], los cálculos para bajas energías con el método R-Matrix de Sanz *et al.* [75], y las secciones eficaces integrales experimentales para dispersiones elásticas de Palihawadana *et al.* [76].

De la observación de la figura 3.22 se concluye que los resultados experimentales exhiben en general una buena concordancia (con diferencias del 5-10%) con respecto

a las secciones eficaces de dispersión del IAM-SCARD, calculadas para las mismas condiciones del experimento ($\sigma - \sigma_{forw}$). Las mayores diferencias (hasta del 16 %) aparecen en el rango de energías de 8-40 eV, donde los valores experimentales son inferiores a los teóricos. Sin embargo, ambos conjuntos de resultados concuerdan dentro de los límites de incertidumbre combinada.

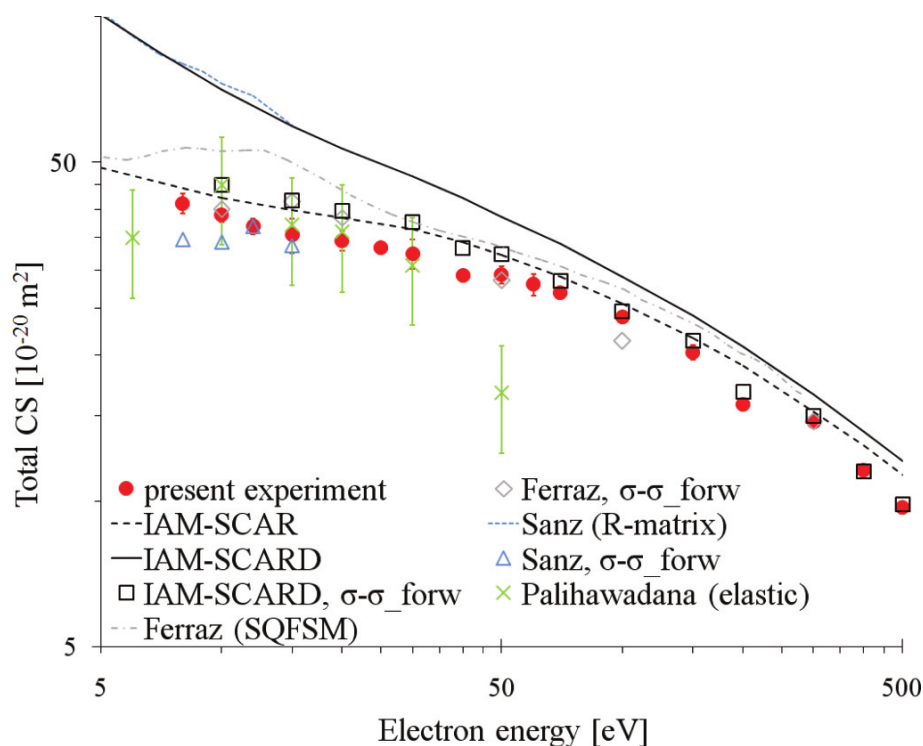


Figura 3.22: Secciones eficaces totales correspondientes a la dispersión de electrones por pirimidina. Las barras de error asociadas al presente experimento (\bullet) reflejan la incertidumbre estadística combinada de cada dato (página 112). Las secciones eficaces $\sigma - \sigma_{forw}$, que emulan las condiciones del experimento, se dan para los resultados teóricos IAM-SCARD, SQFSM [81] y R-matrix [75], además de los valores exactos. También se muestran, con un propósito comparativo, las secciones eficaces elásticas integrales de Palihawadana et al. [76]

Cuando los valores experimentales se comparan con los resultados $\sigma - \sigma_{forw}$ del método SQFSM [81], se observa un nivel similar de concordancia, aunque para algunas energías los valores $\sigma - \sigma_{forw}$ tienden a ser inferiores a los resultados del IAM-SCARD, al igual que las secciones eficaces totales. Las diferencias con los valores $\sigma - \sigma_{forw}$ del método R-Matrix de Sanz et al., para el rango de energías coincidente, tienen una magnitud muy similar (0.1-17 %). Sin embargo en este caso las predicciones teóricas

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

subestiman de forma sistemática las secciones eficaces medidas. Estas discrepancias revelan claramente la importancia de la distribución angular elástica a la hora de comparar las secciones eficaces totales experimentales con las calculadas. No obstante, las diferencias encontradas en nuestras comparaciones son bastante razonables, teniendo en cuenta que las secciones eficaces diferenciales elásticas calculadas con la corrección de dipolo (o de Born) presentan todas grandes gradientes en la dirección de avance, hecho que, unido a la precisión en la determinación de la aceptación angular, limita la exactitud de la integración parcial requerida para calcular $\sigma - \sigma_{forw}$. Además, las secciones eficaces de absorción teóricas referidas en [71, 81] sólo empiezan a subir para las energías más bajas estudiadas en nuestro experimento, y por lo tanto pueden estar afectadas por una incertidumbre mayor, en el sentido de una subestimación de su verdadero valor. Al mismo tiempo, la aproximación R-matrix no tiene en cuenta la ionización, e intenta proporcionar una sección eficaz total precisa hasta aproximadamente 10 eV. Resumiendo, se ha obtenido un aceptable nivel de concordancia entre las secciones eficaces totales experimentales y los resultados teóricos de estudios previos [75, 76, 81], especialmente tras confirmar que los datos experimentales se encuentran en gran medida entre los diferentes resultados teóricos.

La comparación con las secciones eficaces integrales elásticas de la referencia [76] parece menos satisfactoria a primera vista, ya que los valores de dicho estudio son muy similares e incluso mayores que las presentes secciones eficaces totales de nuestro experimento para el rango de energías de 10–30 eV, a pesar de las interacciones inelásticas esperadas en dicho rango. Este efecto es atribuible en parte a la naturaleza contraria, en ambos casos, de la parte sistemática de la incertidumbre experimental. A saber, mientras que en los experimentos de secciones eficaces totales los ángulos pequeños de dispersión sin resolver tienden a disminuir la sección eficaz medida, por contra en los experimentos de dispersión elástica es muy probable obtener valores sobreestimados. La explicación de este fenómeno se encuentra en las limitaciones experimentales en la resolución en energía, que dan lugar a la inclusión en la sección eficaz elástica de electrones que en realidad han sufrido una colisión inelástica rotacional o vibracional, dando lugar a unos valores sobreestimados de la sección eficaz elástica. Para 50 eV, donde ambos efectos deberían ser pequeños dentro del rango de solapamiento de energías, se observa una buena concordancia entre nuestro valor σ_{expt} ($29.3 \times 10^{-20} m^2$) y la suma de las secciones eficaces integrales elásticas de la referencia [76] y las secciones eficaces de ionización y de excitación electrónica medidas por Liner *et al.* [82] y Jones *et al.* [83], respectivamente ($26.1 \times 10^{-20} m^2$), máxime si se tiene en cuenta que, en la referencia [83], se han incluido los estados electrónicos hasta una energía de excitación de 10 eV, y por lo tanto representa más bien un límite inferior a la sección eficaz integral de excitación electrónica. En general, hay que tener en cuenta que las secciones eficaces integrales elásticas publicadas en la referencia [76], así como la mayor parte de los estudios experimentales de secciones eficaces de dispersión elástica, son realmente

el resultado de una extrapolación, hacia 0° y 180° , de las secciones eficaces diferenciales medidas para un rango angular restringido. Como consecuencia las secciones eficaces integrales elásticas están afectadas por una incertidumbre considerablemente mayor (25 %) que la de los puntos experimentales considerados individualmente, tal como se ilustra en la figura 3.23. Por estos motivos no se intentó por nuestra parte obtener los valores $\sigma - \sigma_{forw}$ a partir de las secciones eficaces elásticas originales publicadas en la referencia [76] para establecer comparaciones, ya que en dicho estudio hay una parte considerable del rango angular que no está cubierto ($\theta \sim 14 - 130^\circ$).

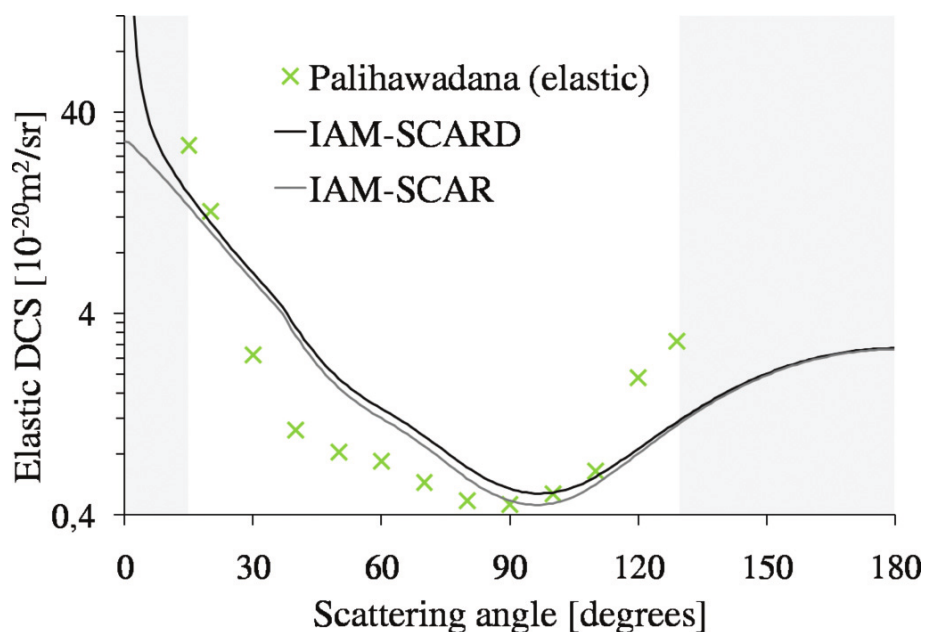


Figura 3.23: Ejemplo de una sección eficaz diferencial elástica [76] a 30 eV. La incertidumbre experimental es inferior al tamaño del símbolo utilizado. El fondo gris permite diferenciar el rango angular no cubierto por las medidas, y que tiene que ser extrapolado antes de la integración. También se muestran los resultados correspondientes a los modelos IAM-SCAR y IAM-SCARD (que incluye las excitaciones rotacionales).

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

Energía (eV)	σ_{expt}	Reproduc.	δE (eV)	$\delta\theta$ (°)	$\sigma - \sigma_{forw}$	$\delta\sigma_{expt}$
8	41.1	4.0	0.51	14.6		61.4
10	38.9	1.7	0.63	14.5	45.0	56.7
12	36.9	2.5	0.37	10.1		45.4
15	35.4	7.8	0.50	10.5	41.7	42.3
20	34.5	4.4	0.51	9.2	39.7	34.8
25	33.4	1.5	0.86	10.7		34.1
30	32.4	6.8	0.42	6.8	37.7	24.2
40	29.2	1.7	1.2	10.1	33.3	27.2
50	29.3	3.9	0.70	6.8	32.3	19.6
60	28.0	4.8	0.59	5.7		16.1
70	26.9	1.8	1.3	7.9	28.5	18.8
100	24.0	1.4	1.4	6.9	24.6	20.8
150	20.3	3.1	1.3	5.4	21.4	12.6
200	15.8	1.8	4.7	8.8	16.8	23.9
300	14.6	1.8	1.0	3.3	15.0	10.6
400	11.6	1.4	4.2	5.9	11.5	20.8
500	9.69	1.9	5.4	6.0	9.84	23.0

Tabla 3.9: Secciones eficaces totales de dispersión de electrones, $\sigma_{expt}(E)$, en pirimidina (1,3-diacina) en unidades de $10^{-20} m^2$. La reproducibilidad de nuestros datos (desviación típica entre medidas correspondientes a la misma energía incidente, ver página 112) está expresada como un porcentaje del valor experimental. También se muestra para cada medida la resolución en energía δE , la aceptación angular $\delta\theta$ y los valores teóricos $\sigma - \sigma_{forw}$. La estimación del error sistemático ($\delta\sigma_{expt}$) debido a la aceptación angular del aparato se ha calculado empleando los resultados teóricos del método IAM-SCARD, y se indica como un porcentaje del valor experimental.

3.10. Resultados en pirazina

En esta sección se presentan las medidas de secciones eficaces totales de dispersión de electrones por moléculas de pirazina (1,4-diazina) en el rango comprendido entre 10 y 500 eV. Las medidas se han realizado utilizando el equipo descrito en la sección 2.2, que se caracteriza por la aplicación de un fuerte campo magnético en la dirección axial.

Después de tener en cuenta la aceptación angular (resolución angular para la dispersión frontal) del aparato, se ha comprobado que los resultados obtenidos están de acuerdo con anteriores predicciones teóricas. Las secciones eficaces obtenidas se han comparado con las de la pirimidina, presentadas en la sección anterior. Conviene destacar, a efectos comparativos, que cuando se realizó este estudio no se encontró en la literatura valores experimentales de secciones eficaces de dispersión de electrones por pirimidina o pirazina.

Motivación

Mientras que la pirimidina forma la base molecular de diversas moléculas biológicas, como la citosina, la timina, el uracilo y la aloxana, la pirazina es su isómero de alta simetría de mayor interés. Ambas diazinas son estables al calentamiento, y su fase líquida a presión normal está próxima a la temperatura ambiente, por lo que ambas moléculas son accesibles para su estudio en experimentos de dispersión, especialmente aquellos que se realizan en fase gaseosa. La principal diferencia entre ambas moléculas, desde el punto de vista de su comportamiento frente a la dispersión de electrones, es el momento dipolar permanente. En el caso de la pirimidina su valor está entre 2.28 y 2.39 D [72–74], mientras que momento dipolar de la pirazina es prácticamente nulo.

Procedimiento y configuración experimental

Para medir los espectros de transmisión y las secciones eficaces totales de dispersión de electrones por pirazina se utilizó el mismo equipo y procedimiento experimental empleados en las medidas de pirimidina (sección 3.9).

La muestra de pirazina, con una pureza del 99 %, se compró a la empresa Sigma-Aldrich, y se realizó una purificación adicional mediante la aplicación de varios ciclos de congelación-bombeo-descongelación antes de su admisión a la cámara de colisión.

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

Antes de cada medida se obtuvo la resolución en energía, definida como $\delta E = e(V_{R,90} - V_{R,10})/2$, donde $V_{R,90}$ y $V_{R,10}$ son los potenciales de retardo correspondientes al 90 % y 10 % de los electrones transmitidos. Estos valores se obtuvieron de la curva de transmisión $I(V_R)$ en vacío, donde I es la intensidad del haz transmitido (tasa de recuento de electrones). La resolución en energía δE de la fórmula anterior proporciona valores muy similares a los valores FWHM (anchura a media altura) de la derivada de la curva de transmisión. Se adquirieron series de 7–10 curvas de atenuación. Cada curva constaba a su vez de entre 7 y 12 puntos de medida (presión P e intensidad I). Los puntos experimentales se ajustaron a una curva exponencial $I(p)$ de la que se obtuvo la sección eficaz total experimental σ_{exp} mediante la fórmula de Beer-Lambert (ecuación 3.9, página 111).

La incertidumbre experimental de las medidas realizadas está en el rango 1.8–5 % para energías incidentes ≥ 20 eV y ≤ 15 eV, respectivamente. Estos valores incluyen las contribuciones de la incertidumbre en la determinación de la longitud de la cámara de colisión, la presión del gas de muestra, la temperatura y la energía del haz incidente. Además, se ha observado que la reproducibilidad estadística (desviación estándar entre curvas de la misma serie) es inferior al 5 %. Este valor comprende la estabilidad de emisión del filamento, la estabilidad de la temperatura y la incertidumbre en la determinación de la función de ajuste (exponente de la curva de atenuación). Combinando los factores antes mencionados se obtiene una precisión general en la determinación experimental de la sección eficaz total del orden del 3.5–4.4 % para energías incidentes ≥ 20 eV, e inferiores al 5.1 % para energías incidentes ≤ 15 eV.

Resultados y discusión

En la figura 3.24 se muestran las secciones eficaces experimentales $\sigma_{exp}(E)$ obtenidas para la pirazina en el rango de energías de 10–500 eV, junto con los valores teóricos de secciones eficaces totales calculados con el método IAM-SCAR y R-matrix [84]. Debido a pequeños desalineamientos geométricos en el cañón de electrones, los valores de energía y las consiguientes resoluciones angulares son mayores de lo esperado para energías incidentes altas. Con el propósito de tener en cuenta la aceptación angular $\delta\theta$ del aparato observada durante cada medida, se ha calculado $\sigma - \sigma_{forw}$ utilizando los métodos IAM-SCAR y R-matrix.

Los resultados experimentales de la figura 3.24 muestran una buena concordancia en todo el rango de energías medido (dentro de los límites de la incertidumbre experimental) con los valores $\sigma - \sigma_{forw}$ calculados con el método IAM-SCAR. La máxima diferencia, que corresponde a un valor teórico un 12 % mayor que el experimental, se observa a 20 y 30 eV, mientras que para el resto de energías las diferencias son inferiores al 8 %.

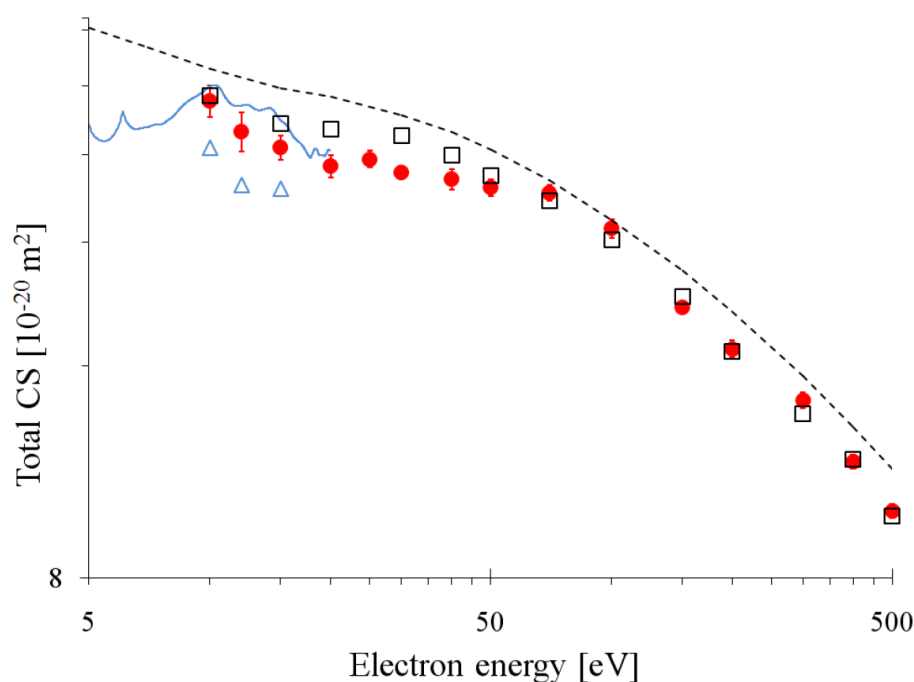


Figura 3.24: Secciones eficaces totales experimentales correspondientes a la dispersión de electrones por pirazina (\bullet). Las barras de error reflejan la incertidumbre estadística combinada de cada dato, que en algunos casos recae dentro del tamaño de los símbolos utilizados. (---), cálculo IAM-SCAR; (—), sección eficaz total R-matrix [84]. Se incluyen también las secciones eficaces $\sigma - \sigma_{forw}$, que emulan las condiciones del experimento, correspondientes a los resultados teóricos IAM-SCAR (\square) y R-matrix (\triangle)

La comparación de nuestras secciones eficaces totales experimentales con la secciones eficaces $\sigma - \sigma_{forw}$ del método R-matrix arroja unas diferencias de hasta un 18 % en la región de baja energía, siendo en este caso mayores los valores experimentales que los teóricos. Esta observación es consistente con la diferencia en magnitud de los resultados originales (completos) de IAM-SCAR y R-matrix, a pesar de que las diferentes distribuciones angulares predichas por ambas teorías influyen notablemente en los valores $\sigma - \sigma_{forw}$ calculados para emular las condiciones del experimento. En particular, en la dirección frontal las secciones eficaces diferenciales del método R-matrix [84], que presentan una mayor semejanza con las secciones eficaces diferenciales experimentales [85], son mucho mayores en magnitud que las secciones eficaces diferenciales del cálculo IAM-SCAR. Esto explica el mayor efecto con respecto a una integración parcial de las secciones eficaces diferenciales elásticas del método R-matrix. Mientras que en la región de baja energía las secciones eficaces totales experimentales se hallan

3. Interacción de electrones: medidas y resultados

entre las secciones eficaces $\sigma - \sigma_{forw}$ de los métodos R-matrix e IAM-SCAR, cuando se incrementa la energía la concordancia entre los datos experimentales y los calculados con IAM-SCAR mejora gradualmente, llegando a un excelente nivel de acuerdo para energías incidentes superiores a 70 eV.

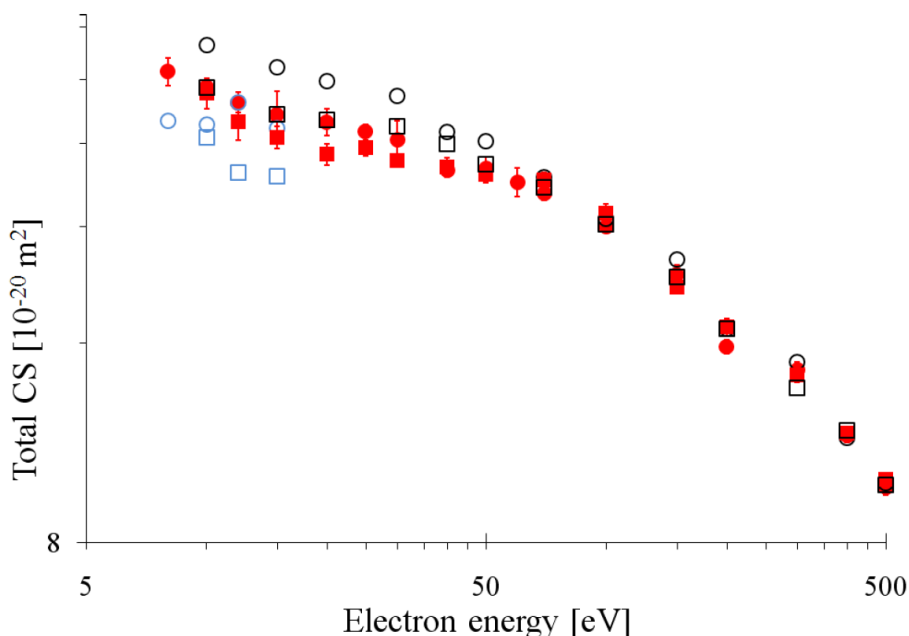


Figura 3.25: Comparación de las secciones eficaces totales correspondientes a la pirimidina (●) y la pirazina (■). Se incluyen las secciones eficaces $\sigma - \sigma_{forw}$, que emulan las condiciones del experimento, correspondientes a los resultados teóricos IAM-SCAR [71, 75] y R-matrix [75, 84]: (○) IAM-SCAR pirimidina; (□) IAM-SCAR pirazina; (○) R-matrix pirimidina; (□) R-matrix pirazina

En la figura 3.25 se muestra una comparación directa de los valores experimentales de las secciones eficaces totales para la pirimidina y la pirazina. Se observa que las secciones eficaces totales de las dos diazinas presentan una buena concordancia dentro de las incertidumbres experimentales. Ambas secciones eficaces totales muestran una dependencia con la energía similar, y sólo para energías en el rango $12 \text{ eV} \leq E \leq 30 \text{ eV}$ aparecen algunas divergencias. A primera vista, esta observación es contraria a la intuición, ya que aunque ambas especies tienen una polarizabilidad dipolar similar, poseen un momento dipolar permanente muy diferente que influye en la dinámica de dispersión de cada molécula. En cambio, cuando se observan los datos de las secciones eficaces totales teóricas (figuras 3.22 y 3.24), se encuentran diferencias importantes entre la pirimidina y la pirazina, en particular a bajas energías, debido a la fuerte

naturaleza dipolar de la primera molécula y a las correspondientes excitaciones rotacionales, especialmente en el rango angular en la dirección de avance. El hecho de que estas diferencias no se presenten con una intensidad similar en nuestros resultados experimentales, se debe al hecho de que la aceptación angular del aparato sólo es capaz de discernir una parte de los electrones dispersados hacia adelante tras producirse los eventos de excitación rotacional.

4

Interacción de radicales con moléculas de interés biológico

En el capítulo precedente se presentaron los resultados correspondientes a la interacción de electrones con diversas biomoléculas. En el presente capítulo se presentan los primeros resultados obtenidos con un nuevo sistema experimental, correspondientes al estudio de los productos inducidos por colisión que resultan de la interacción de haces aniónicos con un blanco molecular neutro en fase gaseosa.

Como se ha mencionado anteriormente, para desarrollar modelos de depósito de energía precisos es necesario tener en cuenta el efecto de las especies secundarias que se generan durante la irradiación, entre los que se encuentran electrones y radicales. Por este motivo se necesita disponer de un conjunto completo de secciones eficaces en un amplio margen de energías.

La mejora en la exactitud de los modelos y códigos de simulación requiere una considerable cantidad de datos de interacción que deben obtenerse de los experimentos y de la teoría. En particular, las probabilidades de interacción para los radicales iónicos y neutros generados durante la irradiación han sido poco estudiadas, y en la mayoría

4. Interacción de radicales con moléculas de interés biológico

de los casos son casi desconocidas. Muchos procesos de colisión elementales no se deben al impacto directo de electrones, sino que dependen más bien de la transferencia de electrones, ya sea desde la especie neutra [86] o incluso desde las especies aniónicas [87]. Estas consideraciones han motivado el presente trabajo, en el que se ha desarrollado un nuevo sistema experimental para estudiar la interacción de especies de radicales negativos con blancos moleculares de interés biológico.

En este nuevo sistema experimental el proyectil precursor se incorpora a la zona de vacío a través de una válvula pulsada comercial. El haz aniónico se forma en un plasma inducido por una descarga en cátodo hueco, y es guiado mediante un conjunto de placas deflectoras hacia la región de interacción, donde se cruza con el haz que actúa como blanco. Dependiendo del régimen de energías de colisión, se pueden formar especies negativas y positivas en la región de colisión, y los iones se analizan mediante un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF).

En este estudio se ha utilizado O_2 como proyectil precursor, y mostramos la evidencia clara de la formación de iones O^- y O_2^- desde la fuente de cátodo hueco, así como resultados preliminares de la interacción de estos aniones con nitrometano, CH_3NO_2 . Los iones negativos formados en estas colisiones se analizaron utilizando un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo. Como resultado del análisis, los cinco productos aniónicos más dominantes se asignaron al H^- , O^- , NO^- , CNO^- y $CH_3NO_2^-$.

En la sección 4.1 se presentan los detalles técnicos del sistema y del procedimiento experimental. También se realiza una descripción detallada del sistema de control y adquisición de datos que se ha desarrollado, mediante el entorno de programación LabVIEW, con el objetivo de automatizar las medidas del espectrómetro de masas. Por último, en la sección 4.2 se presentan y analizan los resultados obtenidos de la interacción de un haz aniónico con moléculas de nitrometano, CH_3NO_2 .

4.1. Nuevo sistema experimental para la espectrometría de masas de tiempo de vuelo

4.1.1. Diseño y características técnicas

El montaje experimental ha sido desarrollado en el CSIC (Madrid), y consiste principalmente en dos cámaras de alto vacío interconectadas (cámaras de colisión y de proyectil), a las que se aplica un bombeo diferencial hasta alcanzar una presión base de 1.2×10^{-8} mbar. El sistema está equipado con una fuente de descarga de cátodo hueco, un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF) lineal, un conjunto de placas deflectoras y de enfoque, un cañón de electrones y detectores de placa multicanal (ver figura 4.1).

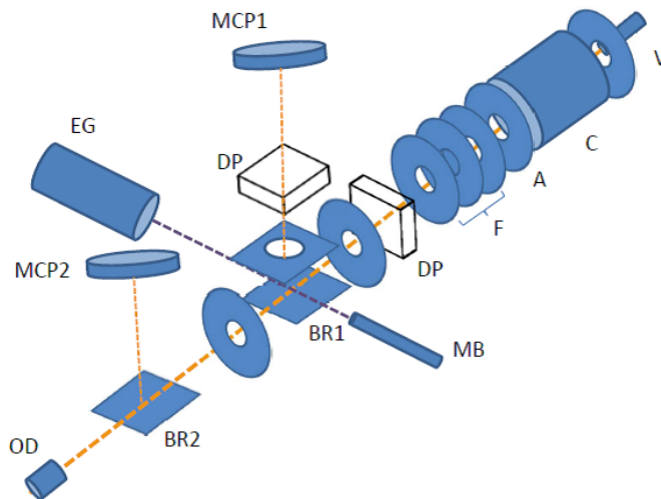


Figura 4.1: Esquema del montaje experimental del espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF): V, válvula supersónica pulsada; C, descarga de cátodo hueco; A, ánodo; F, lentes de enfoque; DP, placas deflectoras; BR, reflector de haz; MB, haz molecular efusivo; MCP, detector de placa multicanal; EG, cañón de electrones; OD, detector óptico.

El gas empleado como proyectil se incorpora a la zona de vacío a través de una válvula pulsada comercial, modelo VAC1250 (Parker) [88], donde la presión base se incrementa hasta 4×10^{-8} mbar, y se cruza en ángulo recto con un haz molecular efusivo en la cámara de colisión, con una presión base de hasta 2×10^{-7} mbar. El haz

4. Interacción de radicales con moléculas de interés biológico

aniónico se forma en un plasma inducido por la descarga de un cátodo hueco, que se encuentra a un voltaje negativo (0–1000 V) con respecto al ánodo. El cátodo también se encuentra polarizado positivamente (0–1000 V) con respecto a tierra (figura 4.2). Esta disposición permite variar la energía de las especies aniónicas, permitiendo por lo tanto explorar la dinámica de colisión. La válvula pulsada opera típicamente con pulsos de 340 μs de anchura y 80 ms de ciclo de trabajo. A continuación de la fuente de cátodo hueco, se encuentran situadas tres lentes electrostáticas dispuestas en una configuración de Einzel, que permite mejorar el enfoque del haz aniónico. El siguiente elemento consiste en unas placas deflectoras que permiten corregir las deflexiones del haz (figura 4.1). Con esta configuración se puede lograr que el haz aniónico alcance la región de interacción garantizando la máxima intensidad para el proceso de colisión. Cuando la molécula blanco de partida está en fase gaseosa o líquida, se lleva a la fase gaseosa mediante un capilar de 0.5 mm de diámetro, que consigue producir un haz molecular con flujo efusivo. En el caso de muestras sólidas se emplea un horno con calentamiento resistivo.

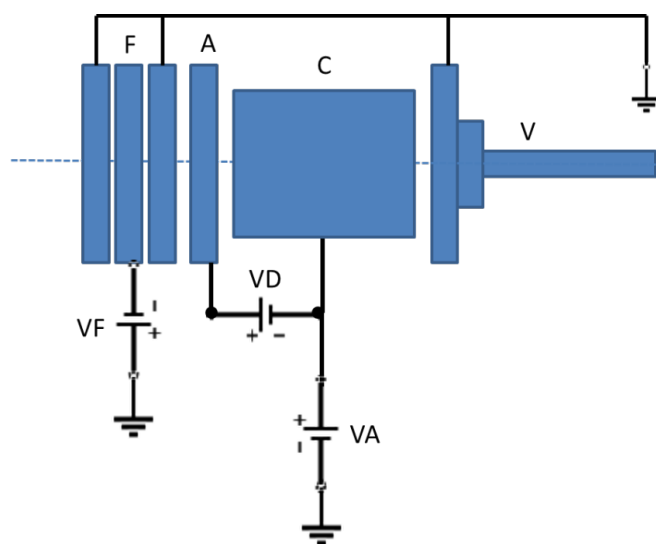


Figura 4.2: Esquema eléctrico de la fuente del haz de aniones: V, válvula supersónica pulsada; C, descarga de cátodo hueco; A, ánodo; F, lentes de enfoque; VD, voltaje de descarga; VA, voltaje de aceleración; VF, voltaje de enfoque.

El haz aniónico interactúa con el haz molecular neutro en la región de colisión, donde se encuentran dos placas paralelas (BR1 en la figura 4.1) separadas por una distancia de 15 mm . Entre estas dos placas se aplica un campo electrostático pulsado de -600 eV , 8 μs de anchura de pulso, 80 ms de ciclo de trabajo y un retardo con respecto al haz aniónico pulsado de 1500 μs . Los iones negativos que se forman en la

región de interacción mediante procesos de transferencia de electrones son extraídos en la dirección normal al plano definido por los dos haces que se cruzan. El campo eléctrico dirige los iones negativos resultantes hacia el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo de 1.2 m, donde se analiza la masa de los aniones y se detectan en una placa microcanal (MCP1) que opera en modo de recuento de pulso único (Figura 4.1). Sin embargo, si no se produce ninguna colisión (y por lo tanto no se ha realizado la extracción), el haz aniónico se puede detectar mediante una placa microcanal (MCP2) situada 5 cm por encima de del plano normal a su dirección principal inicial, a 0.65 m de la fuente de cátodo hueco (ver figura 4.1). En este punto se aplica un potencial negativo de -700 V a las placas BR2. El detector MCP2 también se utiliza para monitorizar el alineamiento del haz de aniones primario. En ambos conjuntos de medidas se ha empleado un osciloscopio digital de alta resolución (Tektronix MSO 3034, 2.5GS/s) para realizar la adquisición de datos.

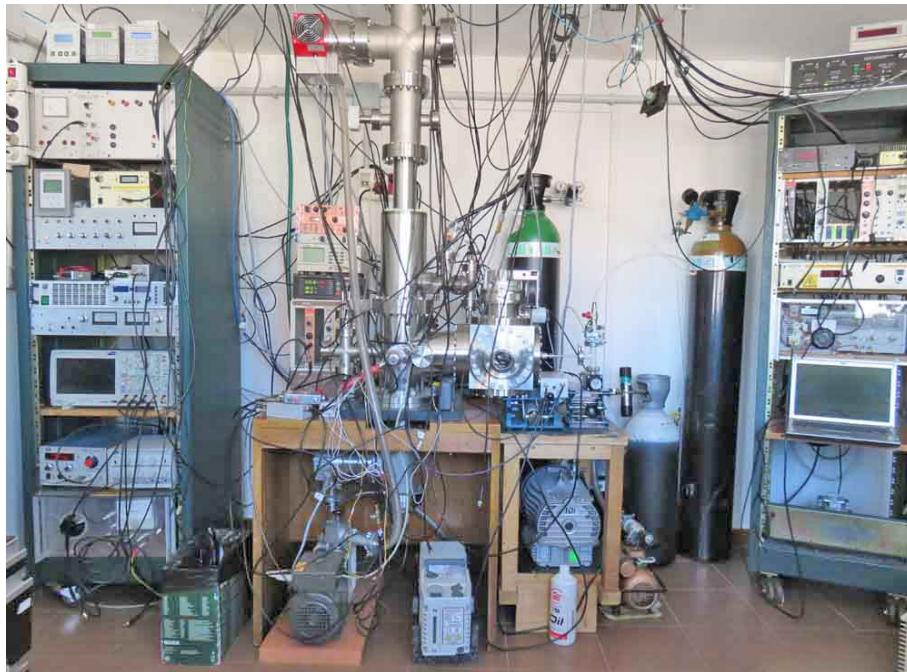


Figura 4.3: *Montaje experimental del espectrómetro de masas de tiempo de vuelo.*

El diseño del sistema permite también supervisar la intensidad de la descarga mediante un detector óptico (una cámara digital), situado justo en la dirección de avance del haz (figura 4.1). La región de interacción también está equipada con un pequeño cañón de electrones para analizar la composición del haz molecular neutro y para realizar, si se requiere, medidas de ionización por impacto de electrones. En la

4. Interacción de radicales con moléculas de interés biológico

foto de la figura 4.3 se muestra una vista general del montaje experimental para la espectrometría de masas de tiempo de vuelo.

Las señales de iones negativos en las figuras 4.5 y 4.6 se obtuvieron mediante la espectroscopía de masas de tiempo de vuelo, donde el pulso de la válvula se utiliza como señal de “start” y la señal resultante de los detectores MCP se utiliza como “stop”. Además, cuando la configuración experimental funciona en el modo de tiempo de vuelo en la dirección normal al plano de los haces que se cruzan, es decir, para la formación de iones negativos en la transferencia electrónica desde el proyectil aniónico a la molécula blanco neutra, el campo electrostático pulsado se ajusta aplicando un determinado retraso con respecto a los pulsos de la válvula. En los experimentos desarrollados los retrasos típicos son del orden de 1500 μs . La asignación de masas en función de los tiempos de vuelo se realiza tomando como referencia un espectro aniónico bien conocido, en nuestro caso el correspondiente a los experimentos de colisiones nitrometano-potasio neutro [89].

4.1.2. Procedimiento y configuración experimental

Para el presente estudio se ha utilizado el nuevo sistema experimental descrito anteriormente en la sección 4.1, consistente básicamente en un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF). Como se comentó anteriormente, la parte esencial de este sistema se compone de una fuente de descarga de cátodo hueco, que tras la admisión del gas permite extraer especies negativas para formar un haz colimado con las energías seleccionadas, en el rango (0–1000 eV), el cual interactúa con un blanco molecular de flujo efusivo. Las especies iónicas formadas en la región de interacción, ya sean positivas o negativas, son analizadas mediante el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF), aunque en el presente estudio centramos nuestra atención solamente en la formación de aniones.

La muestra líquida de nitrometano, CH_3NO_2 con una pureza mínima del 96 %, se compró a la empresa Sigma-Aldrich, y se sometió a varios ciclos de congelación-bombeo-descongelación antes de su admisión a la cámara de colisión.

4.1.3. Sistema de adquisición para el analizador de tiempo de vuelo

Hardware

Para la generación de los pulsos que se requieren para el control de la válvula y la extracción de los iones se ha utilizado una tarjeta de control y adquisición con conexión PCI, modelo PCI-6602 (National Instruments). Sus principales características son las siguientes:

- Hasta 32 líneas de E/S digitales (5 V TTL).
- Frecuencia máxima de la fuente de 80 MHz.
- 8 contadores/temporizadores de 32 bits.
- Puede realizar tres transferencias simultáneas DMA de alta velocidad.

En la tabla 4.1 se muestra un esquema de los canales de la tarjeta NI PCI-6602 utilizados.

Pin	Nombre	Rango	Descripción	Conexiones
29	ctr3_OUT	0–5 V	Generación de pulsos TTL para el control de la válvula	Entrada INPUT(TTL) del controlador de la válvula
30	D_GND			
26	ctr4_OUT	0–5 V	Generación de pulsos TTL para la extracción de iones	Señal de GATE del módulo PVM-4210
27	D_GND			

Tabla 4.1: Conexiones entre la tarjeta de control y adquisición de datos NI PCI-6602 y el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo.

La comunicación entre la tarjeta de control y adquisición de datos NI PCI-6602 y el controlador de la válvula pulsada (modelo Parker Iota One) se realiza mediante un cable con conectores BNC. Dicho cable, conectado a la entrada INPUT(TTL) del aparato, permite enviar desde el PC los pulsos TTL que controlan la apertura y el cierre de la válvula. Para ello se debe seleccionar en el controlador de la válvula el modo de operación “External Cycle”. En este modo la válvula se abre cada vez que se aplica +5 V a la toma denominada INPUT(TTL), y vuelve a cerrarse cuando se produce una transición a 0 V.

4. Interacción de radicales con moléculas de interés biológico

La tarjeta de control también produce un segundo tren de pulsos, sincronizados con los pulsos de apertura de la válvula. Este segundo tren de pulsos actúa como señal de *gate* (señal de habilitación) para un módulo generador de pulsos de alta tensión con salida dual, modelo PVM-4210 (IXYS Colorado). La salida dual de este módulo está conectada a dos placas paralelas que actúan como reflector del haz (BR1 en la figura 4.1), cuya función es controlar la extracción de los iones hacia el tubo de vuelo de la parte superior.

La conexión entre el PC y el osciloscopio digital se ha realizado mediante un cable Ethernet cruzado. A través de la conexión Ethernet se pueden configurar los parámetros del osciloscopio y leer las señales adquiridas en cada canal.

Software

La aplicación desarrollada en LabVIEW (figura 4.4) permite al usuario configurar la frecuencia y la anchura del tren de pulsos que controlan la apertura y el cierre de la válvula. Además puede generar los pulsos de extracción utilizados para desviar los iones hacia el tubo de tiempo de vuelo. El retraso entre los pulsos de la válvula y los pulsos de extracción es configurable, con valores típicos del orden de 1500 μ s.

El programa LabVIEW se comunica con el osciloscopio digital a través de una conexión Ethernet, y permite configurar los parámetros de la adquisición mediante una serie de pestañas:

- *Acquisition*: selecciona el modo de adquisición (*Sample*, *Peak Detect*, *Hi Res*, *Envelope*, *Average*), así como el número de adquisiciones para el modo *Average*.
- *Timebase*: configura la base de tiempos, el número de puntos (10000, por defecto) de la forma de onda, el retraso horizontal y la frecuencia de muestreo.
- *Trigger*: selecciona la fuente de la señal que dispara la adquisición, el nivel de disparo y la pendiente (subida, bajada o ambas).
- *Recall/Save*: permite recuperar o guardar en memoria los parámetros de configuración del osciloscopio.

El programa, una vez que el usuario presiona el botón “Pulse ON”, inicia la generación de los dos trenes de pulsos utilizados para la apertura-cierre de la válvula y la extracción de los iones, respectivamente.

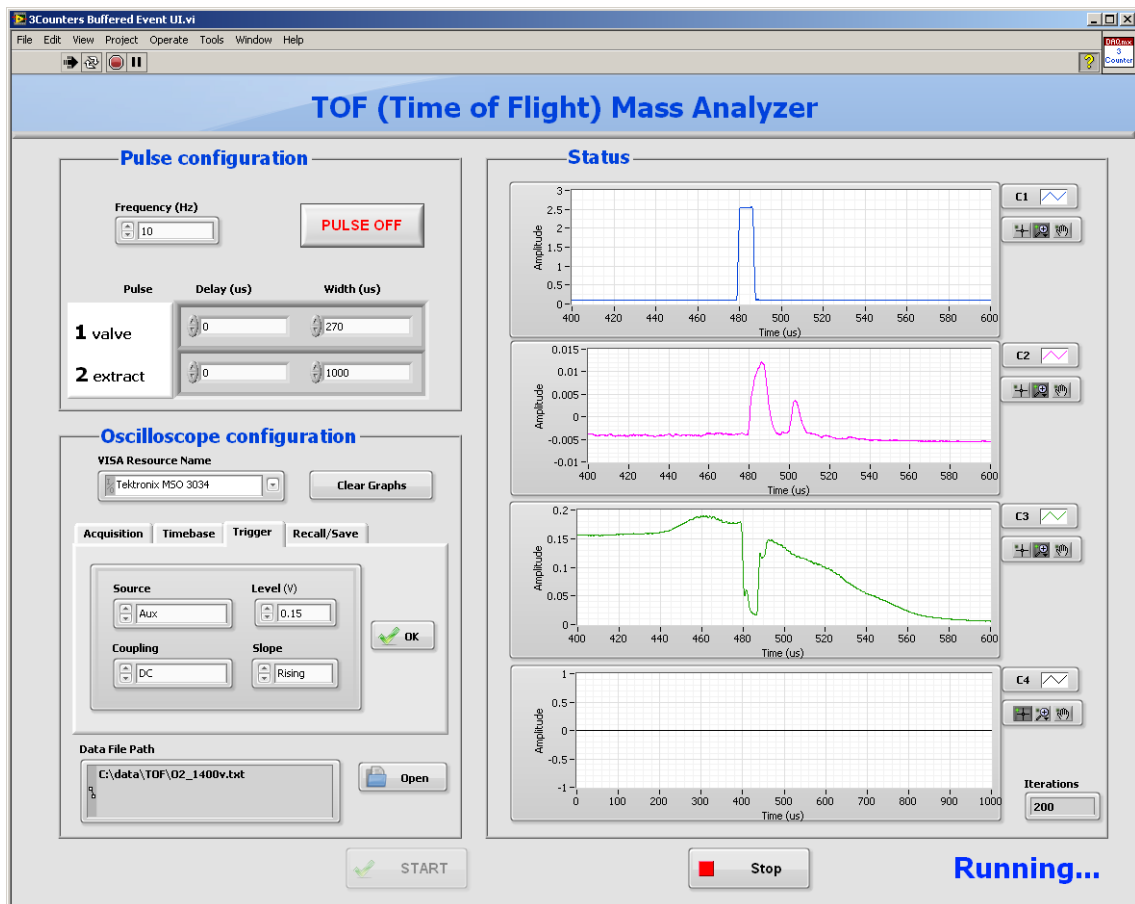


Figura 4.4: Interfaz de usuario del programa LabVIEW para la adquisición de datos del espectrómetro de masas de tiempo de vuelo.

De forma sincronizada con la generación de los pulsos, el programa LabVIEW adquiere vía Ethernet las formas de onda de los cuatro canales del osciloscopio digital, modelo Tektronix MSO 3034. La señal de disparo es la correspondiente a los pulsos de apertura de la válvula. El primer canal registra los pulsos de extracción, que marcan el origen temporal para calcular el tiempo de vuelo de las diferentes especies detectadas. Los tres canales restantes quedan libres para registrar las señales de los correspondientes detectores MCP. En la configuración actual sólo se utilizan dos canales, uno para el haz aniónico usado como proyectil y otro para los productos aniónicos extraídos y conducidos a través del tubo de vuelo superior.

El programa realiza el promedio de las diversas formas de onda adquiridas en cada uno de los cuatro canales, mostrando dichas estadísticas en sendas gráficas en tiempo

4. Interacción de radicales con moléculas de interés biológico

real. Mediante el cálculo del valor promedio se logra mejorar la relación señal-ruido para cada canal, además de minimizar la influencia de los errores debidos a pequeñas inestabilidades que se producen en algunas de las descargas.

El botón “Start” permite iniciar una adquisición con guardado de datos en disco. Las formas de onda promediadas se almacenan en un fichero, en formato ASCII o binario, para su posterior análisis. Mediante una calibración previa se pueden calcular, a partir de la localización temporal de los picos detectados y de las longitudes de tubo recorridas durante el tiempo de vuelo, las masas atómicas de los productos aniónicos detectados.

4.2. Resultados y discusión

La figura 4.5 muestra el espectro de masas de tiempo de vuelo de los aniones formados en el plasma inducido por la descarga del cátodo hueco, polarizado a $-250 V$, con el O_2 como gas de suministro. En la figura 4.5 a), y para los tiempos de vuelo más cortos, la señal contiene también contribuciones de electrones e inestabilidades de la descarga de la fuente de cátodo hueco, aunque no interfieren en absoluto con la contribución de los aniones. La figura muestra también la señal de control de la válvula, que define la escala apropiada para los tiempos de vuelo. El haz aniónico está compuesto por aniones O^- y O_2^- (ver figura 4.5 b), este último con una amplitud de pico del 70 % con respecto al primero, y claramente distinguible de la señal de fondo, cuyo valor es del 10 %. Aunque ambas especies neutras muestran unos valores de afinidad electrónica modestos, $EA(O)=1.439 eV$ and $EA(O_2)=0.448 eV$ [90], son suficientemente estables dentro de la escala de tiempo de colisión para realizar experimentos de transferencia electrónica y producir especies aniónicas a partir de una molécula blanco neutra.

En el proceso de colisión del proyectil aniónico con el haz blanco neutro, es de particular interés el posible rol del átomo neutro como agente estabilizador (tercer cuerpo) tras la transferencia electrónica desde el anión incidente, cuando se compara con experimentos similares desarrollados con O^- , aunque este último para energías de impacto más altas, del orden de $4 keV$ [87]. Mientras que en los presentes experimentos la energía de colisión del proyectil es muy superior a la que se utiliza en experimentos de colisión átomo-molécula de alcalinos neutros, las comparaciones con el potasio como proyectil [89, 91, 92], y también con experimentos de captura electrónica [93], pueden arrojar algo de luz sobre nuestro conocimiento de dichos efectos de estabilización. A pesar del mecanismo de captura electrónica, la transferencia electrónica desde el proyectil a la molécula da lugar a la formación de un ión negativo transitorio (TNI), que puede decaer vía autoseparación electrónica o por fragmentación del anión precursor.

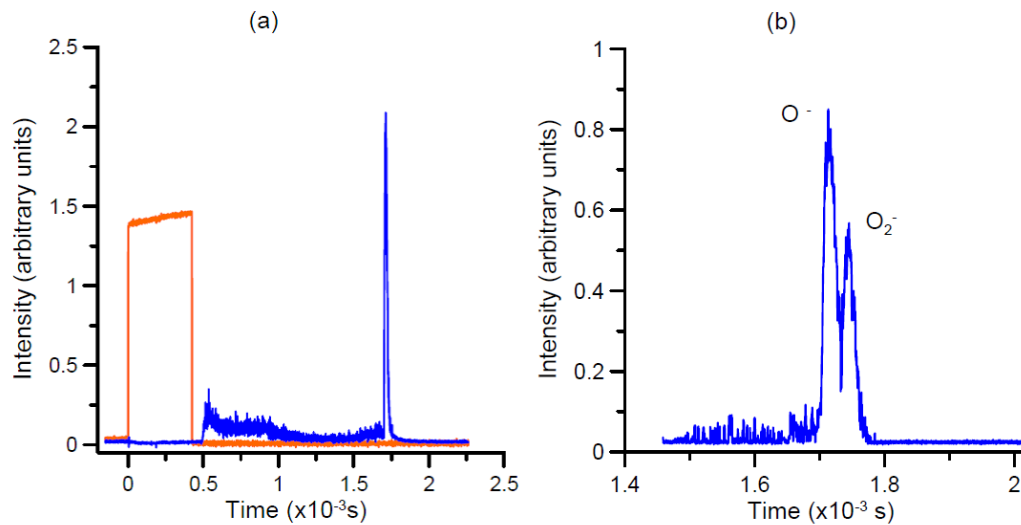


Figura 4.5: Análisis de tiempo del haz de iones negativos: *V*, válvula supersónica pulsada; *C*, descarga de cátodo hueco; (a) Señal de aniones (—) con respecto a la señal de control de la válvula (—). (b) Detalle de la composición del haz de iones negativos.

La figura 4.6 muestra el análisis de tiempo de los productos aniónicos generados a partir de la transferencia de electrones en colisiones de aniones de oxígeno (O^-/O_2^-) con moléculas de nitrometano, CH_3NO_2 , a 250 eV. En esta figura se observa el pulso inicial que dirige los iones negativos hacia el espectrómetro de tiempo de vuelo normal al plano de los dos haces que se cruzan, conjuntamente con la señal del proyectil aniónico detectada en MCP1 (curva azul). Es significativo el hecho de que esta señal se atenúa repentinamente cuando se aplica el voltaje negativo de extracción, lo que significa que este voltaje es suficiente para desviar el haz primario. Sin embargo, la energía cinética del proyectil es suficientemente alta para evitar cualquier enfoque en el tubo de tiempo de vuelo, de modo que estos aniones se pierden en colisiones con el tubo de tiempo de vuelo y no alcanzan el detector MCP. Más aún, la pérdida de cualquier señal del O_2^- significa que el patrón aniónico en la figura 4.6 sólo es debido a los iones negativos del CH_3NO_2 .

Recientemente se ha estudiado de forma exhaustiva la formación de aniones de nitrometano en fase gaseosa, por fijación de electrones disociativa (DEA) [92] y por transferencia de electrones en colisiones con átomos alcalinos neutros [90]. El nitrometano tiene un momento dipolar suficientemente grande, 3.46 *D*, por encima del valor crítico de unos 2.5 *D* [94] para fijar un electrón extra en un estado de enlace dipolar estable. En los experimentos DEA, el anión dominante en los fragmentos fue el NO_2^-

4. Interacción de radicales con moléculas de interés biológico

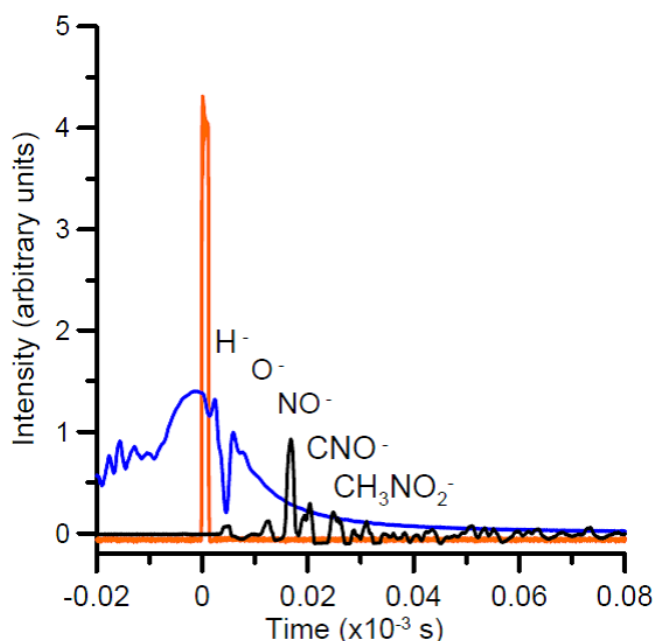


Figura 4.6: Análisis de tiempo de la fragmentación inducida en las moléculas de nitrometano mediante transferencia de electrones desde los aniones de oxígeno: (—) Señal del reflector del haz; (—) Haz de aniones primario; (—) Fragmentos aniónicos inducidos en el nitrometano.

y no se detectó el anión precursor, el $CH_3NO_2^-$. Esto es debido a la pequeña afinidad electrónica positiva del nitrometano (0.44 eV). En el presente estudio, observamos que la mayoría de los fragmentos aniónicos de la colisión del O^-/O_2^- con nitrometano, están asignados al NO^- y CNO^- , con otras contribuciones menores de señales aniónicas asignadas al H^- , O^- y el anión precursor $CH_3NO_2^-$. Esto es un contraste con los experimentos previos de colisiones de O^- a 4 keV con nitrometano, donde el anión precursor $CH_3NO_2^-$ era la señal dominante [87] y otros fragmentos menos intensos se asignaban al NO_2^- y H^- . Como comparación, los resultados obtenidos en los experimentos de colisión de átomos alcalinos neutros muestran que el fragmento principal fue debido al NO_2^- pero, en contraste con los experimentos DEA, sí se observó el anión precursor $CH_3NO_2^-$.

Tal como se desprende de la observación de la figura 4.6, la formación de los aniones NO^- y CNO^- parece razonable debido a sus altos valores de afinidad electrónica, 3.0 y 3.6 eV [90], respectivamente, mientras que no se observa una evidencia clara de la formación de NO_2^- . Sin embargo, debido a una falta de resolución másica (temporal)

adecuada, observamos que el pico de CNO^- puede incluir una segunda estructura que podría fácilmente asignarse al NO_2^- . Esta duda será despejada en futuras investigaciones, una vez se hayan solucionado los problemas de resolución de masas.

El estado aniónico estable unido por dipolo del nitrometano, proporciona una puerta de entrada a los estados de valencia del anión molecular precursor [95,96]. El anión molecular unido por dipolo tiene una geometría sustancialmente diferente de la de su homólogo neutro, donde una curvatura simétrica de los átomos de oxígeno en el grupo NO_2^- resulta en una forma tetraédrica [97]. Análogamente a los experimentos de colisiones de átomos alcalinos y de transferencia de electrones de Rydberg, se espera que la formación del anión precursor de nitrometano por el impacto de iones negativos tenga lugar mediante una transición a un estado vibracional bajo de un estado aniónico 2B_1 [98]. Por el contrario, esta transición no se produce en las interacciones de acoplamiento de electrones libres.

Otro argumento que apoya esta formación del anión precursor se basa en la interacción entre el electrón donante del proyectil y la molécula blanco, modificando por tanto la posición relativa o la forma de las superficies potenciales, y cambiando así las vías de disociación. Debido al alto momento dipolar del nitrometano, la presencia del O/O_2 en el proceso de colisión se puede explicar como un tercer cuerpo que “fuerza” al electrón a mantenerse en el estado de unión por dipolo el tiempo suficiente para introducirse adiabáticamente en la geometría aniónica de la molécula, permitiendo así una transferencia electrónica intramolecular en uno de sus orbitales de valencia (en la geometría aniónica). Este fenómeno contrasta con las interacciones de electrones libres donde, incluso si el electrón es capturado inicialmente en un estado de unión por dipolo, su tiempo de vida no es suficientemente largo para competir con la autoseparación. En las referencias [87,93] se incluye una descripción completa de los estados aniónicos más bajos que pueden estar involucrados.

No obstante, observamos diferencias significativas en la producción de aniones de nitrometano con respecto a los experimentos con O^- a 4 keV [87], que serán abordadas en trabajos futuros.

5

Conclusiones

En el presente trabajo se han investigado las colisiones de electrones y radicales con diversas moléculas de interés biológico, empleando métodos tanto experimentales como teóricos. Se han estudiado, en un amplio margen de energías, las colisiones de electrones con hidrógeno molecular, agua, metano, tetrahidrofurano, pirimidina y pirazina. Con respecto al estudio de la interacción de radicales con moléculas, se han presentado los resultados correspondientes a la interacción de un haz aniónico con moléculas de nitrometano.

Para abordar nuestro estudio se han empleado diversos equipos experimentales, en particular el espectrómetro de electrones descrito en la sección 2.1, el analizador de colisiones mediante confinamiento magnético (sección 2.2) y el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo detallado en el apartado 4.1. Una parte importante del trabajo desarrollado en esta tesis ha consistido en el diseño e implementación de los sistemas de control y adquisición de datos que han permitido automatizar los procesos de medida de los equipos anteriormente descritos. El software, desarrollado mediante el entorno de programación LabVIEW, incorpora también funciones de análisis en tiempo real de los datos obtenidos, como por ejemplo el cálculo de la sección eficaz total de dispersión.

5. Conclusiones

Durante el presente trabajo se han efectuado diversas mejoras en los equipos de medida existentes. Entre ellas cabe destacar la realizada sobre el equipo analizador de colisiones mediante electrones confinados magnéticamente, consistente en la inclusión de nuevas etapas añadidas al diseño original y la evacuación periódica de los electrones retrodispersados mediante la extracción pulsada de la señal, lo que permite mejorar la resolución en energía hasta unas pocas decenas de meV . Con esta mejora en la resolución energética se puede, además de medir secciones eficaces totales de dispersión, obtener información sobre las secciones eficaces diferenciales.

Los parámetros colisionales obtenidos experimentalmente, tales como las secciones eficaces totales de dispersión, los espectros de pérdida de energía y las secciones eficaces de ionización, se han complementado con cálculos teóricos basados en el método IAM-SCAR (Independent Atom Model with Screening Corrected Additivity Rule). Este método ha permitido calcular las secciones eficaces integrales y diferenciales para diferentes configuraciones experimentales. El grado de exactitud de los datos calculados y su consistencia se ha contrastado mediante su comparación con los valores medidos de secciones eficaces totales de dispersión. En aquellos casos en que ha sido posible, se han realizado comparaciones de nuestros resultados con otros datos colisionales, medidos o calculados, disponibles en la bibliografía. En la mayor parte de los casos se ha encontrado una concordancia aceptable, dentro de los márgenes de incertidumbre asociados a las medidas.

Los resultados que hemos obtenido experimental y teóricamente, tras ser sometidos a un análisis crítico que incluye su comparación con los resultados de otros autores, así como la evaluación de las posibles limitaciones técnicas que puedan afectar a las medidas, han permitido elaborar un conjunto de datos colisionales autoconsistente para las diferentes biomoléculas estudiadas. Esta contribución a las bases de datos colisionales será de gran utilidad para describir y simular los efectos de la radiación a nivel molecular en los sistemas biológicos.

Para un futuro próximo una de las líneas de investigación consistirá en continuar la exploración de los mecanismos involucrados en las colisiones anión-molécula, con el propósito de entender el papel que juegan los procesos de transferencia electrónica. Dentro de esta línea, una de las tareas a corto plazo será la modificación del sistema de espectrometría de tiempo de vuelo, con el objetivo de mejorar la resolución temporal (y por ende la resolución de masa). A tal efecto se va a desarrollar, dentro del acuerdo de colaboración entre el CSIC y el CIEMAT, una electrónica específica que reemplazará el actual osciloscopio digital, permitiendo mejorar la resolución temporal hasta valores cercanos a 1 ns .

Referencias

- [1] **Badia Boudaiffa, Pierre Cloutier, Darel Hunting, Michael A. Huels, and Leon Sanche**, “Resonant Formation of DNA Strand Breaks by Low-Energy (3 to 20 eV) Electrons”, *Science*, vol. 287, no. 5458, pp. 1658–1660, (2000).
- [2] **Léon Sanche**, “Beyond radical thinking”, *Nature*, vol. 461, no. 7262, pp. 358–359, (2009).
- [3] **Francisco Blanco, Antonio Muñoz, Diogo Almeida, Filipe Ferreira da Silva, Paulo Limão-Vieira, MartinaC. Fuss, AnaG. Sanz, and Gustavo García**, “Modelling low energy electron and positron tracks in biologically relevant media”, *The European Physical Journal D*, vol. 67, no. 9, (2013).
- [4] **Andrey V. Solov’yov, Eugene Surdutovich, Emanuele Scifoni, Igor Mishustin, and Walter Greiner**, “Physics of ion beam cancer therapy: A multiscale approach”, *Phys. Rev. E*, vol. 79, pp. 011909, Jan 2009.
- [5] **A. R. Milosavljevic, A. Giuliani, D. Sevic, M.-J. Hubin-Franskin, and B. P. Marinkovic**, “Elastic scattering of electrons from tetrahydrofuran molecule”, *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, vol. 35, no. 2, pp. 411–416, (2005).
- [6] **M. Knudsen**, “Eine Revision der Gleichgewichtsbedingung der Gase. Thermische Molekularströmung”, *Annalen der Physik*, vol. 336, Issue1, pp. 205–229, (1909).
- [7] **J. P. Marler R. G. Greaves S. J. Buckman C. M. Surko J. P. Sullivan, S. J. Gilbert**, “Positron scattering from atoms and molecules using a magnetized beam”, *Phys. Rev. A*, vol. 66, pp. 042708, (2002).
- [8] **Garcia G, Roteta M, and Manero F**, “Electron scattering by N₂ and CO at intermediate energies: 1-10 keV”, *Chemical Physics Letters*, vol. 264, no. 6, pp. 589–595, (1997).

REFERENCIAS

- [9] **Blanco F and Garcia G**, “Improved non-empirical absorption potential for electron scattering at intermediate and high energies: 30-10 000 eV”, *Physics Letters and Section A: General and Atomic and Solid State Physics*, vol. 255, no. 3, pp. 147–153, (1999).
- [10] **Blanco F and Garcia G**, “Improvements on the imaginary part of a non-empirical model potential for electron scattering (30 to 10000 eV energies)”, *Physics Letters and Section A: General and Atomic and Solid State Physics*, vol. 295, no. 4, pp. 178–184, (2002).
- [11] **Blanco F and Garcia G**, “Improvements on the quasifree absorption model for electron scattering”, *Physical Review A - Atomic and Molecular and and Optical Physics*, vol. 67, no. 2, (2003).
- [12] **F Blanco and G García**, “A screening-corrected additivity rule for the calculation of electron scattering from macro-molecules”, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 42, no. 14, pp. 145203, (2009).
- [13] **Lesley A. Morgan, Jonathan Tennyson, and Charles J. Gillan**, “The {UK} molecular R-matrix codes”, *Computer Physics Communications*, vol. 114, no. 1-3, pp. 120 – 128, (1998).
- [14] **Gohlke S, Rosa A, Illenberger E, Bruning F, and Huels M**, “Formation of anion fragments from gas-phase glycine by low energy (0-15 eV) electron impact”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 23, pp. 10164–10169, (2002).
- [15] **X Pan, P Cloutier, D Hunting, and L Sanche**, “Dissociative electron attachment to DNA”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 20, pp. 208102–208102, (2003).
- [16] **Inokuti M**, “Inelastic collision of fast charged particles with atoms and molecules-The Bethe theory revisited”, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 43, pp. 297–347, (1971).
- [17] **Inokuti M and McDowell M. R. C.**, “Elastic scattering of fast electrons by atoms. I. Helium to Neon”, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 7, pp. 2382–2395, (1974).
- [18] **Garcia G, Blanco F, and Willliart A**, “Cross-sections for electron scattering by O₂ at intermediate and high energies and 0.1-10 keV”, *Chemical Physics Letters*, vol. 335, no. 3-4, pp. 227–233, (2001).
- [19] **Blanco F and Garcia G**, “Screening corrections for calculation of electron scattering from polyatomic molecules”, *Physics Letters and Section A: General and Atomic and Solid State Physics*, vol. 317, no. 5-6, pp. 458–462, (2003).

- [20] **Michael J. Brunger and Stephen J. Buckman**, “Electron-molecule scattering cross-sections. I. Experimental techniques and data for diatomic molecules”, *Physics Reports*, vol. 357, no. 3-5, pp. 215–458, (2002).
- [21] **Landolt-Börnstein**, *Photon and Electron Interactions with Atoms, Molecules and Ions. Group I*, vol. 17, subvol. A of *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, (2003).
- [22] **Alexandre Faure, Jimena D Gorfinkiel, Lesley A Morgan, and Jonathan Tennyson**, “GTOBAS: fitting continuum functions with Gaussian-type orbitals”, *Computer Physics Communications*, vol. 144, no. 2, pp. 224 – 241, (2002).
- [23] **J. W. Liu**, “Total cross sections for high-energy electron scattering by H_2 ($^1\Sigma_g^+$), N_2 ($^1\Sigma_g^+$), and O_2 ($^3\Sigma_g^-$)”, *Phys. Rev. A*, vol. 35, pp. 591–597, Jan 1987.
- [24] **K. R. Hoffman, M. S. Dababneh, Y.-F. Hsieh, W. E. Kauppila, V. Pol, J. H. Smart, and T. S. Stein**, “Total-cross-section measurements for positrons and electrons colliding with H_2 , N_2 , and CO_2 ”, *Phys. Rev. A*, vol. 25, pp. 1393–1403, Mar 1982.
- [25] **J C Nickel, I Kanik, S Trajmar, and K Imre**, “Total cross section measurements for electron scattering on H_2 and N_2 from 4 to 300 eV”, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 25, no. 10, pp. 2427, (1992).
- [26] **J Ferch, W Raith, and K Schroder**, “Total cross section measurements for electron scattering from molecular hydrogen at very low energies”, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 13, no. 7, pp. 1481, (1980).
- [27] **Robert K. Jones**, “Absolute total cross section for electron scattering from molecular hydrogen from 1 to 50 eV”, *Phys. Rev. A*, vol. 31, pp. 2898–2904, May 1985.
- [28] **B van Wingerden, R W Wagenaar, and F J de Heer**, “Total cross sections for electron scattering by molecular hydrogen”, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 13, no. 17, pp. 3481, (1980).
- [29] **M J Brunger, S J Buckman, D S Newman, and D T Alle**, “Elastic scattering and rovibrational excitation of H_2 by low-energy electrons”, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 24, no. 6, pp. 1435, (1991).
- [30] **K P Subramanian and V Kumar**, “Total electron scattering cross sections for argon, krypton and xenon at low electron energies”, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 20, no. 20, pp. 5505, (1987).

REFERENCIAS

- [31] **J D Gorfinkiel and J Tennyson**, “Electron impact ionization of small molecules at intermediate energies: the molecular R -matrix with pseudostates method”, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 38, no. 11, pp. 1607, (2005).
- [32] **NIST**, “Stopping power and range tables for electrons”, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/ESTAR.html>.
- [33] **Itikawa Y. Mason N.**, “Cross Sections for Electron Collisions with Water Molecules”, *J. Phys. Chem. Ref.*, vol. Data 34 and 1, (2005).
- [34] **Muñoz A, Oller JC, Blanco F, Gorfinkiel JD, and Garcia G**, “Electron scattering cross sections and stopping powers in H₂”, *Chemical Physics Letters*, vol. 433, no. 1-2, pp. 253–258, (2007).
- [35] **A Jain**, “Theoretical study of the total (elastic+inelastic) cross sections for electron -H₂O (NH₃) scattering at 10-3000 eV”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 21, pp. 905–924, (1988).
- [36] **Straub H, Renault P, Lindsay B, Smith K, and Stebbings R**, “Absolute partial cross sections for electron-impact ionization of H₂ and N₂ and and O₂ from threshold to 1000 eV”, *Physical Review A - Atomic and Molecular and and Optical Physics*, vol. 54, no. 3, pp. 2146–2153, (1996).
- [37] **A Zecca, S Oss, G Karwasz, R Grisenti, and R S Brusa**, “Absolute total cross section measurements for intermediate energy electron scattering: III. Ne and Ar”, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, vol. 20 No 19, pp. 5157–5164, (1987).
- [38] **R. Čurík, J. P. Ziesel, N. C. Jones, T. A. Field, and D. Field**, “Rotational Excitation of H₂O by Cold Electrons”, *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 12, pp. 123202, (2006).
- [39] **C. Szmytkowski**, “Excitation of vibrational quanta in water by electron impact”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 136, pp. 363, (1987).
- [40] **Kimura M, Sueoka O, Hamada A, and Itikawa Y**, “A comparative study of electron- and positron-polyatomic molecule scattering”, *Advances in Chemical Physics*, vol. 111, pp. 537–622, (2000).
- [41] **H Nishimura and K Yano**, “Total Electron Scattering Cross Sections for Ar and N₂ and H₂O and D₂O”, *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 57 No. 6, pp. 1951–1956, (1988).

- [42] **G Seng and F Linder**, “Vibrational excitation of polar molecules by electron impact. II. Direct and resonant excitation in H₂O”, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, vol. 9, pp. 2539–2551, (1976).
- [43] **A Faure, JD Gorfinkiel, and J Tennyson**, “Low-energy electron collisions with water: elastic and rotationally inelastic scattering”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 37, pp. 801–807, (2004).
- [44] **M Vinodkumar, K Joshipura, C Limbachiya, and N Mason**, “Theoretical calculations of the total and ionization cross sections for electron impact on some simple biomolecules”, *Phys. Rev. A*, vol. 74, pp. 022721, (2006).
- [45] **O Sueoka, S Mori, and Y Katayama**, “Total cross sections for positron and electron collisions with NH₃ and H₂O molecules”, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, vol. 20, pp. 3237–3246, (1987).
- [46] **C Champion, J Hanssen, , and P-A Hervieux**, “Differential and total (e and 2e) cross sections of simple polyatomic molecules”, *J. Chem. Phys.*, vol. 121, pp. 9423, (2004).
- [47] **C Champion**, “Theoretical cross sections for electron collisions in water: structure of electron tracks”, *Phys. Med. Biol.*, vol. 48, pp. 2147–2168, (2003).
- [48] **Uehara S, Nikjoo H, and Goodhead DT**, “Cross-sections for water vapour for the Monte Carlo electron track structure code from 10 eV to the MeV region”, *Phys. Med. Biol.*, vol. 38, pp. 1841–1858, (1993).
- [49] **D Emfietzoglou, G Papamichael, and M Moscovitch**, “An event-by-event computer simulation of interactions of energetic charged particles and all their secondary electrons in water”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 33, pp. 932–944, (2000).
- [50] **D. Emfietzoglou, K. Karava, G. Papamichael, and M. Moscovitch**, “Monte-Carlo calculations of radial dose and restricted-let for protons in water”, *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 110, (2004).
- [51] **D Emfietzoglou, F A Cucinotta, , and H Nikjoo**, “A Complete Dielectric Response Model for Liquid Water: A Solution of the Bethe Ridge Problem”, vol. 164, pp. 202–211, (2005).
- [52] **K Joshipura and P Patel**, “Total electron scattering cross sections for NO and CO”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 29, pp. 3925–3932, (1996).
- [53] **Cullen D, Hubbell JH, and Kissel L**, “EPDL97: the Evaluated Photon Data Library”, *UCRL-50400 and Vol.6 and Rev.5*, (1997).

REFERENCIAS

- [54] **International Commission on Radiation Units and Measurements**, “Stopping Powers for Electrons and Positrons”, *ICRU Report*, vol. 37, pp. –, (1984).
- [55] **Garcia G and Manero F**, “Electron scattering by CH₄ molecules at intermediate energies (400–5000 eV)”, *Phys. Rev. A*, vol. 57, no. 6, pp. 1069, (1998).
- [56] **E. Waibel and B. Grosswendt**, “W Values and Other Transport Data on Low-Energy Electrons in Tissue-Equivalent Gas”, *Phys. Med. Biol.*, vol. 37, pp. 1127, (1992).
- [57] **A. Williard, P.A. Kendall, F. Blanco, P. Tegeder, G. García, , and N. J. Mason**, “Inelastic scattering and stopping power for electrons in O₂ and O₃ at intermediate and high energies”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 375, pp. 39, (2003).
- [58] **Stefano Tonzani and Chris H. Greene**, “Radiation damage to DNA: Electron scattering from the backbone subunits”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 9, pp. –, (2006).
- [59] **Straub H, Renault P, Lindsay B, Smith K, and Stebbings R**, “Absolute partial cross sections for electron-impact ionization of H₂ and N₂ and and O₂ from threshold to 1000 eV”, *Physical Review A - Atomic and Molecular and and Optical Physics*, vol. 54, no. 3, pp. 2146–2153, (1996).
- [60] **Schram B, De Heer F, van der Wiel M, and Kistemaker J**, “Ionization cross sections for electrons (0.6-20 keV) in noble and diatomic gases”, *Physica*, vol. 31, no. 1, pp. 94–112, (1965).
- [61] **D. Rapp and P Englander-Golden**, “Total Cross Sections for Ionization and Attachment in Gases by Electron Impact”, *J. Chem. Phys.*, vol. 43, pp. 1464, (1965).
- [62] **R. R. Goruganthu, W. G. Wilson, and R. A. Bonham**, “Secondary-electron-production cross sections for electron-impact ionization of molecular nitrogen”, *Phys. Rev. A*, vol. 35, pp. 540 – 558, (1987).
- [63] **C.B. Opal, E.C. Beaty, and W.K. Peterson**, “Tables of secondary electron production cross sections”, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 4, pp. 209–253, (1972).
- [64] **Paweł Mozejko, Elzbieta Ptasinska-Denga, Alicja Domaracka, and Czesław Szmytkowski**, “Absolute total cross-section measurements for electron collisions with tetrahydrofuran”, *Phys. Rev. A*, vol. 74, pp. 012708, Jul 2006.

-
- [65] **Antonio Zecca, Chiara Perazzolli, and Michael J Brunger**, “Positron and electron scattering from tetrahydrofuran”, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 38, no. 13, pp. 2079, (2005).
- [66] **Pawel Mozejko and LAlon Sanche**, “Cross sections for electron scattering from selected components of {DNA} and {RNA}”, *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 73, no. 2, pp. 77 – 84, (2005).
- [67] **C J Colyer, V Vizcaino, J P Sullivan, M J Brunger, and S J Buckman**, “Absolute elastic cross-sections for low-energy electron scattering from tetrahydrofuran”, *New Journal of Physics*, vol. 9, no. 2, pp. 41, (2007).
- [68] **Marcin Dampc, Ireneusz Linert, Aleksandar R. Milosavljevic, and Mariusz Zubek**, “Vibrational excitation of tetrahydrofuran by electron impact in the low energy range”, *Chemical Physics Letters*, vol. 443, no. 1-3, pp. 17 – 21, (2007).
- [69] **F. Blanco and G. Garca**, “Calculated cross sections for electron elastic and inelastic scattering from {DNA} and {RNA} bases”, *Physics Letters A*, vol. 360, no. 6, pp. 707 – 712, (2007).
- [70] **Marcin Dampc, Aleksandar R. Milosavljevic, Ireneusz Linert, Bratislav P. Marinkovic, and Mariusz Zubek**, “Differential cross sections for low-energy elastic electron scattering from tetrahydrofuran in the angular range 20°–180°”, *Phys. Rev. A*, vol. 75, pp. 042710, Apr 2007.
- [71] **A Zecca, L Chiari, G Garca, F Blanco, E Trainotti, and M J Brunger**, “Total cross sections for positron and electron scattering from pyrimidine”, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 43, no. 21, pp. 215204, (2010).
- [72] **G.L. Blackman, R.D. Brown, and F.R. Burden**, “The microwave spectrum, dipole moment, and nuclear quadrupole coupling constants of pyrimidine”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 35, no. 3, pp. 444 – 454, (1970).
- [73] **Zbigniew Kisiel, Lech Pszczolkowski, Juan C. Lopez, Jose L. Alonso, Assimo Maris, and Walther Caminati**, “Investigation of the Rotational Spectrum of Pyrimidine from 3 to 337 GHz: Molecular Structure, Nuclear Quadrupole Coupling, and Vibrational Satellites”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 195, no. 2, pp. 332 – 339, (1999).
- [74] **Pingyun Chen and Richard A. Holroyd**, “Effect of Pressure on the $e^- + \text{Pyrimidine} \rightleftharpoons \text{Pyrimidine}^-$ Equilibrium in Nonpolar Solvents”, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 11, pp. 4491–4495, (1996).
-

REFERENCIAS

- [75] **A.G. Sanz, M.C. Fuss, F. Blanco, Zděnek Masin, Jimena D. Gorfinkiel, F. Carelli, F. Sebastianelli, F.A. Gianturco, and G. Garcia**, “Electron scattering cross section calculations for polar molecules over a broad energy range”, *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 83, Part B, no. 0, pp. 57 – 67, (2014).
- [76] **Prasanga Palihawadana, James Sullivan, Michael Brunger, Carl Winstead, Vincent McKoy, Gustavo Garcia, F. Blanco, and Stephen Buckman**, “Low-energy elastic electron interactions with pyrimidine”, *Phys. Rev. A*, vol. 84, pp. 062702, Dec 2011.
- [77] **J C Nickel, K Imre, D F Register, and S Trajmar**, “Total electron scattering cross sections. I. He, Ne, Ar, Xe”, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 18, no. 1, pp. 125, (1985).
- [78] **Czeslaw Szmytkowski, Krzysztof Maciag, and Grzegorz Karwasz**, “Absolute electron-scattering total cross section measurements for noble gas atoms and diatomic molecules”, *Physica Scripta*, vol. 54, no. 3, pp. 271, (1996).
- [79] **A Zecca, S Oss, G Karwasz, R Grisenti, and R S Brusa**, “Absolute total cross section measurements for intermediate energy electron scattering: III. Ne and Ar”, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 20, no. 19, pp. 5157, (1987).
- [80] **P. L. Levesque, M. Michaud, and L. Sanche**, “Absolute vibrational and electronic cross sections for low-energy electron (2-12 eV) scattering from condensed pyrimidine”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 9, pp. –, (2005).
- [81] **J. R. Ferraz, A. S. dos Santos, G. L. C. de Souza, A. I. Zanelato, T. R. M. Alves, M.-T. Lee, L. M. Brescansin, R. R. Lucchese, and L. E. Machado**, “Cross sections for electron scattering by formaldehyde and pyrimidine in the low- and intermediate-energy ranges”, *Phys. Rev. A*, vol. 87, pp. 032717, Mar 2013.
- [82] **I. Linert, M. Dampc, B. Mielewska, and M. Zubek**, “Cross sections for ionization and ionic fragmentation of pyrimidine molecules by electron collisions”, *The European Physical Journal D*, vol. 66, no. 1, (2012).
- [83] **D. B. Jones, S. M. Bellm, F. Blanco, M. Fuss, G. García, P. Limão-Vieira, and M. J. Brunger**, “Differential cross sections for the electron impact excitation of pyrimidine”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 7, pp. –, (2012).

-
- [84] **Zdenek Masin and Jimena D. Gorfinkiel**, “Elastic and inelastic low-energy electron collisions with pyrazine”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 135, no. 14, pp. –, (2011).
- [85] **P. Palihawadana, J. P. Sullivan, S. J. Buckman, and M. J. Brunger**, “Electron scattering from pyrazine: Elastic differential and integral cross sections”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 20, pp. –, (2012).
- [86] **Diogo Almeida, Filipe Ferreira da Silva, Gustavo García, and Paulo Limão Vieira**, “Selective Bond Cleavage in Potassium Collisions with Pyrimidine Bases of DNA”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, pp. 023201, Jan 2013.
- [87] **D. Almeida, R. Antunes, G. Martins, G. García, R.W. McCullough, S. Eden, and P. Limão-Vieira**, “Mass spectrometry of anions and cations produced in 1-4 keV H^- , O^- , and OH^- collisions with nitromethane, water, ethanol, and methanol”, *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 311, no. 0, pp. 7 – 16, (2012).
- [88] **Parker**, “Parker Hannifin Corporation”, <http://www.parker.com/>.
- [89] **R. Antunes, D. Almeida, G. Martins, N. J. Mason, G. Garcia, M. J. P. Maneira, Y. Nunes, and P. Limao-Vieira**, “Negative ion formation in potassium-nitromethane collisions”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, pp. 12513–12519, (2010).
- [90] **NIST**, “NIST Chemistry WebBook”, <http://webbook.nist.gov/>.
- [91] **F. Ferreira da Silva, D. Almeida, R. Antunes, G. Martins, Y. Nunes, S. Eden, G. Garcia, and P. Limao-Vieira**, “Electron transfer processes in potassium collisions with 5-fluorouracil and 5-chlorouracil”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 21621–21629, (2011).
- [92] **D. Almeida, R. Antunes, G. Martins, S. Eden, F. Ferreira da Silva, Y. Nunes, G. Garcia, and P. Limao-Vieira**, “Electron transfer-induced fragmentation of thymine and uracil in atom-molecule collisions”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 15657–15665, (2011).
- [93] **E. Alizadeh, F. Ferreira da Silva, F. Zappa, A. Mauracher, M. Probst, S. Denifl, A. Bacher, T.D. Mark, P. Limao-Vieira, and P. Scheier**, “Dissociative electron attachment to nitromethane”, *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 271, no. 1-3, pp. 15 – 21, (2008), Yong-Ki Kim Honour Issue.
- [94] **David C. Clary**, “Photodetachment of electrons from dipolar anions”, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, no. 11, pp. 3173–3181, (1988).
-

REFERENCIAS

- [95] **R. N. Compton, H. S. Carman, C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, J. P. Schermann, J. H. Hendricks, S. A. Lyapustina, and K. H. Bowen**, “On the binding of electrons to nitromethane: Dipole and valence bound anions”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, no. 9, (1996).
- [96] **Thomas Sommerfeld**, “Coupling between dipole-bound and valence states: the nitromethane anion”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, pp. 2511–2516, (2002).
- [97] **Gennady L. Gutsev and Rodney J. Bartlett**, “A theoretical study of the valence and dipole-bound states of the nitromethane anion”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, no. 19, (1996).
- [98] **Isobel C Walker and Malcolm A.D Fluendy**, “Spectroscopy and dynamics of nitromethane (CH_3NO_2) and its anionic states”, *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 205, no. 1-3, pp. 171 – 182, (2001), Low Energy Electron-Molecule Interactions (Stamatovic honor).

Participación en proyectos de investigación

Este trabajo ha sido realizado en el marco de los siguientes programas de investigación financiados por el Plan Nacional de Investigación y la European Science Foundation:

“Interacción de Electrones Secundarios con la Materia y sus Implicaciones en el Daño por Radiación”. Plan Nacional de Promoción General del Conocimiento (BFM2003-046487). Colaboración con Instituto de Matemáticas y Física Fundamental (CSIC), Depto. de Física de Materiales (UNED), Depto. de Física Atómica, Molecular y Nuclear (UCM). 2003-2006.

“Radiation damage to biomolecular systems”. (COST Action P9). Financiación: European Science Foundation. Entidades participantes: Grupo español: CSIC, CIEMAT, UNED, Universidad Complutense de Madrid. Grupos europeos: representantes de 19 países europeos. 2003-2007.

“Electron Induced Processes at Molecular Level and Low-Energy Electron Molecule Interaction (EIPAM)”. Financiación: European Science Foundation (ESF). Entidades participantes: CSIC, Universidad Complutense de Madrid. Grupos europeos: representantes de 15 países europeos. 2004-2008.

“Procesos atómicos y moleculares de interés en Biomedicina”. Financiación: Plan Nacional de Física (FIS2006-00702). Entidades participantes: CSIC, CIEMAT, Universidad Complutense de Madrid, UNED, Hospital Universitario La Paz. 2006-2009.

“Estudio de procesos atómicos y moleculares con aplicaciones en el uso biomédico de radiaciones”. Financiación: Ministerio de Ciencia e Innovación, Plan Nacional de Física (FIS2009-10245). Entidades participantes: CSIC, CIEMAT, Universidad Complutense de Madrid, UNED, Hospital Universitario La Paz. Enero 2010-Diciembre 2012.

5. Participación en proyectos de investigación

“Interacciones de la radiación a escala nanométrica y sus aplicaciones en radioterapia y radiodiagnóstico”. Financiación: Ministerio de Economía y Competitividad, Plan Nacional de Física (FIS2012-31230). Entidades participantes: CSIC, CIEMAT, Universidad Complutense de Madrid, Universidade Nova Lisboa, UNED, Hospital Universitario La Paz. Febrero 2013-Enero 2016.

Ponencias en congresos

“W-values and stopping powers of electrons in methane based tissue equivalent materials from 10 to 10000 eV”. 14th International Symposium on Microdosimetry, MICROS2005 , Venecia 2005. A. Muñoz, J. C. Oller, J. M. Pérez, A. Williard, F. Blanco, P. Limão-Vieira and G. García.

“Energy deposition model at molecular level for ionisation chambers”. RADAM Conference 2005. Potsdam , 2005. A. Muñoz, J. M. Pérez, J. C. Oller, F. Blanco and G. García.

“Inelastic scattering and stopping power of electrons in tissue equivalent materials”. RADAM Conference 2005 (radiation damage in biomolecular systems), COST P9 Action - European Science Foundation, Postdam (Alemania), 17-20 marzo 2005. A. Williard, J. Rosado, J.C. Oller, J. M. Pérez, A. Muñoz, F. Blanco and G. García.

“Electron interaction in methane based tissue equivalent materials from 10 to 10000 eV”. XXIV ICPEAC (International conference on photonic, electronic and atomic collisions), Rosario (Argentina), 20-26 julio 2005. J. Rosado, A. Williard, F. Blanco, J. M. Pérez, A. Muñoz, J.C. Oller, G. García.

“Daño por radiación a nivel molecular en sistemas biológicos”. XXX Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física, Orense, 12-17 de septiembre de 2005. J. Rosado, J.C. Oller, A. Muñoz, J. M. Pérez, A. Williard, F. Blanco, G. García.

“Stopping power of electrons in water”. EIPAM 2006 , Malta , September 2006. A. Muñoz, J. M. Pérez, J. C. Oller, P. Limão-Vieira, M. Vinodkumar, P. Kendall, P. Holtom, N. J. Mason and G. García.

“Energy loss and stopping power of electrons in water”. 8th Iberian Joint Meeting on Atomic and Molecular Physics, IBER 2006 , Aranjuez. A. Muñoz, J. C.

5. Ponencias en congresos

Oller, J. M. Pérez, F. Blanco, M. Vinodkuma, P. Limão-Vieira, N. J. Mason and G. García.

“Simulation of low energy electron tracks in media of radiological interest”. RADAM Conference 2006 , Groningen. A. Muñoz, J. M.Pérez, J. C. Oller, F. Blanco and G. García.

“Inelastic scattering and stopping power of electrons in H₂ and H₂O”. RADAM Conference 2006, Groningen. A. Muñoz, J. M.Pérez, J. C. Oller, F. Blanco, M. Vinodkumar, P Limão-Vieira and G. García.

“Electron Scattering and Stopping Powers of Electrons in Biomolecular Systems”. ECAMP 2007 , Grecia, Crete , May 2007. A. Muñoz, J. C. Oller, F. Blanco, P. Limão-Vieira, G. García.

“Single electron track simulation in methane”. IBER 2009 meeting . Santiago de Compostela, July 2009. M. Fuss, A. Muñoz, J.C. Oller, F. Blanco, M.-J. Hubin-Fraskin, P. Limão-Vieira and G. García.

“Modelling electron and photon interactions for applications in brachytherapy”. 3rd European IRPA Congress, Helsinki, Finland, June 2010 . M. C. Fuss, A. G. Sanz, A. Muñoz, J. C. Oller, F. Blanco, C. Huerga, M. Téllez, and G. García.

“Electron interactions with ethylene”. 10th European Conference on Atoms, Molecules and Photons ECAMP, Salamanca, Spain, July 2010. M. C. Fuss, A. Muñoz, J. C. Oller, F. Blanco, T. Do, K. Nixon, M. Brunger, D. Almeida, P. Limão-Vieira and G. García.

“Low energy particle track simulation for biomedical applications”. Radiation Damage in Biomolecular Systems-RADAM, Madrid, Spain, July 2010. M. C. Fuss, A. G. Sanz, A. Muñoz, J. C. Oller, F. Blanco, C. Huerga, M. Téllez, and G. García.

“Modelling electron and positron interactions for biomedical applications”. MC2010, An international workshop in Monte Carlo computational methods in radiation track simulation and applications in physical, biological, and medical sciences. Stockholm, November 2010. M. C. Fuss, A. Muñoz, J. C. Oller, F. Blanco, C. Huerga, M. Téllez, and G. García.

“Electron interactions with tetrahydrofuran”. Radiation damage of biomolecular systems: Nano-scale insights into Ion Beam Cancer Therapy (Nano-IBCT 2011). Caen (France), 2011. M.C. Fuss, R. Colmares, A.G. Sanz, A. Muñoz, J.C. Oller, F. Blanco, T.P.T. Do, M.J. Brunger, D. Almeida, P. Limão-Vieira, and G. García.

“Electron scattering from tetrahydrofuran”. XXVII International Conference of Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC 2011). Belfast (Northern Ireland, UK), 2011. M.C. Fuss, A.G. Sanz, A. Muñoz, J.C. Oller, F. Blanco, T.P.T. Do, M.J. Brunger, D. Almeida, P. Limão-Vieira and G. García.

“Radiation induced damage by secondary electrons in condensed water molecules”. XXVII International Conference of Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC 2011). Belfast (Northern Ireland, UK), 2011. A.G. Sanz, M.C. Fuss, A. Muñoz, J.C. Oller, F. Blanco and G. García.

“Modelling low energy electron and positron tracks for biomedical applications”. XXVII International Conference of Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC 2011). Belfast (Northern Ireland, UK), 2011. A.G. Sanz, M.C. Fuss, A. Muñoz, J.C. Oller, F. Blanco, P. Limão-Vieira, M.J. Brunger, S.J. Buckman and G. García.

“Modelling radiation interactions in condensed matter for biomedical applications”. Australia-Korea Workshop on medical uses of plasmas 2012. New South Wales (Australia), 2012. M. Fuss, F. Blanco, A. Muñoz, J.C. Oller, D. Almeida, P. Limão-Vieira, M.J. Brunger, R.P. McEachram, J.P. Sullivan, S.J. Buckman, Z.Lj. Petrovic, R.D. White and G. García.

“Electron scattering data to model electron tracks in gases: application to ethylene and sulfur hexafluoride”. Gaseous Electronics Meeting (GEM XVII) Conference. New South Wales (Australia), 2012. M. Fuss, F. Blanco, A. Muñoz, J.C. Oller, D. Almeida, P. Limão-Vieira, T.P.T. Do, M.J. Brunger, S.J. Buckman and G. García.

“Total electron scattering cross sections for pyrimidine and pyrazine as measured using a magnetically confined experimental system”. XXVIII International Conference of Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC 2013). Lanzhou (China), 2013. M.C. Fuss, A.G. Sanz, F. Blanco, J.C. Oller, P. Limão-Vieira, M.J. Brunger and G. García.

“Electron scattering from pyrimidine”. XXVIII International Conference of Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC 2013). Lanzhou (China), 2013. R. Colmares, M.C. Fuss, J.C. Oller, A. Muñoz, F. Blanco, D. Almeida, P. Limão-Vieira and G. García.

Lista de publicaciones

“Electron scattering cross sections for SF₆ and SF₅CF₃ at intermediate and high energies (100-10000 eV)”. Physical Review A 71, 032720 (2005). P. Limão-Vieira, F. Blanco, J.C. Oller, A. Muñoz, J.M. Pérez, M. Vinodkumar, G. García, N.J. Mason

“Inelastic scattering and stopping power of electrons in methane based tissue equivalent materials at intermediate and high energies, 10-10000 eV”. Chemical Physics Letters 421 (2006). J.C. Oller, A. Muñoz, J.M. Pérez, F. Blanco, P. Limão-Vieira, G. García

“Electron scattering cross sections and stopping powers in H₂”. Chemical Physics Letters 433 253–258 (2007). A. Muñoz, J.C. Oller, F. Blanco, J.D. Gorfinkiel, G. García.

“Energy Deposition Models at the Molecular Level in Biological Systems”. Advances in Quantum Chemistry, vol. 52 (2007) 21. A. Muñoz, F. Blanco, J.C. Oller, J.M. Pérez, G. García.

“Radiation damage at the molecular level in biological systems”. Physics of Complex Systems and Life Sciences (2007) 101-140. A. Muñoz, F. Blanco, J.C. Oller, J. M. Pérez and G. García.

“Electron-scattering cross sections and stopping powers in H₂O”. Physical Review A 76, 052707 (2007). A. Muñoz, J.C. Oller, F. Blanco, J.D. Gorfinkiel, P. Limão-Vieira and G. García.

“Energy deposition model based on electron scattering cross section data from water molecules”. Journal of Physics: Conference Series 133 (2008). A. Muñoz, J.C. Oller, F. Blanco, J.D. Gorfinkiel, P. Limão-Vieira, A. Maira-Vidal, M.J.G. Borge, O. Tengblad, C. Huerga, M. Téllez and G. García.

5. Lista de publicaciones

“Electron-scattering cross sections for collisions with tetrahydrofuran from 50 to 5000 eV”. Physical Review A, 80, 052709-1/052709-6, (2009). M. Fuss, A. Muñoz, J. C. Oller, D. Almeida, P. Limão-Vieira, T. P. D. Do, M. Brunger and G. García.

“Modelling low energy electron interactions for biomedical uses of radiation”. Journal of Physics: Conference Series 194, 012028 (2009). M. Fuss, A. Muñoz, J. C. Oller, F. Blanco, P. Limão-Vieira, C. Huerga, M. Téllez, M. J. Hubin-Fraskin, K. Nixon, M. Brunger and G. García.

“Simulación del depósito de energía en la radioterapia del melanoma ocular”. Revista Española de Física, A 23, 40- 44 (2009). M. Fuss, A. Muñoz, J.C. Oller, F. Blanco, J.D. Gorfinkiel, P. Limão-Vieira, A. Maira-Vidal, M.J.G. Borge, O. Tengblad, C. Huerga, M. Téllez y G. García.

“Energy deposition model for I-125 photon radiation in water”. European Physical Journal D 60, 203-208 (2010). M.C. Fuss, A. Muñoz, J.C. Oller, F. Blanco, P. Limão-Vieira, A. Williard, C. Huerga, M. Téllez and G. García.

“Electron-methane interaction model for the energy range 0.1-10000 eV”. Chemical Physics Letters 486, 110-115 (2010). M.C. Fuss, A. Muñoz, J.C. Oller, F. Blanco, M.-J. Hubin-Fraskin, D. Almeida, P. Limão-Vieira, G. García.

“Energy deposition by a $^{106}\text{Ru}/^{106}\text{Rh}$ eye applicator simulated using LEPTS, a low-energy particle track simulation”. Applied Radiation and Isotopes 69, 1198-1204 (2011). M.C. Fuss, A. Muñoz, J.C. Oller, F. Blanco, A. Williard, P. Limão-Vieira, M.J.G. Borge, O. Tengblad, C. Huerga, M. Téllez, G. García.

“Electron interactions with tetrahydrofuran”. Journal of Physics: Conference Series 373, 012010 (2012). M.C. Fuss, R. Colmenares, A.G. Sanz, A. Muñoz, J.C. Oller, F. Blanco, T.P.D. Do, M.J. Brunger, D. Almeida, P. Limão-Vieira and G. García.

“Interaction model for electron scattering from ethylene in the energy range 1-10000 eV”. Chemical Physics Letters 560, 22-28 (2013). M.C. Fuss, A.G. Sanz, A. Muñoz, T.P.D. Do, K. Nixon, M.J. Brunger, M.-J. Hubin-Fraskin, J.C. Oller, F. Blanco, G. García.

“Total electron-scattering cross sections from pyrimidine as measured using a magnetically confined experimental system”. Physical Review A 88, 042702 (2013). M.C. Fuss, A. Muñoz, A.G. Sanz, F. Blanco, J.C. Oller, D. Almeida, P. Limão-Vieira, , M.J. Brunger and G. García.

“Novel experimental setup for time-of-flight mass spectrometry ion detection in collisions of anionic species with neutral gas-phase molecular targets”. EPJ Techniques and Instrumentation, 2 1 (2015) 13. J.C. Oller, L. Ellis-Gibbins, F. Ferreira da Silva, P. Limão-Vieira and G. García

Electron scattering cross sections for SF₆ and SF₅CF₃ at intermediate and high energies (100–10000 eV)

P. Limão-Vieira,^{1,2} F. Blanco,³ J. C. Oller,⁴ A. Muñoz,⁴ J. M. Pérez,⁴ M. Vinodkumar,^{2,5} G. García,^{6,*} and N. J. Mason²

¹Departamento de Física & Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares, CEFITEC, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica, Portugal

²Centre of Molecular and Optical Sciences, Department of Physics and Astronomy, The Open University, Milton Keynes, MK 6AA, United Kingdom

³Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, Avenida Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain

⁴Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas, Avenida Complutense 22, 28040 Madrid, Spain

⁵V. P. & R.P.T.P. Science College, Vallabh Vidyanagr, 388 120, Gujarat, India

⁶Instituto de Matemáticas y Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano 113-bis, 28006 Madrid, Spain

(Received 8 November 2004; published 28 March 2005)

A modified experimental apparatus with improved angular resolution and stability has been used to measure the total electron scattering cross sections for SF₆ and SF₅CF₃ in the energy range of 100–5000 eV. A detailed analysis of the experimental error sources is provided. The experimental results are compared with integral elastic and inelastic cross sections calculated using the independent atom model approximation and a modified single-center additivity rule for electron energies ranging from 1 to 10,000 eV. The accuracy of these approximations method is discussed through a comparison with the experimental results. Previous cross-sectional data for SF₆ are compared with the present theoretical and experimental results. For SF₅CF₃, we present the first electron scattering cross-sectional data for the 100–10,000 eV energy range, as well as the first empirical determination of the molecular polarizability.

DOI: 10.1103/PhysRevA.71.032720

PACS number(s): 34.80.-i

I. INTRODUCTION

Total electron scattering cross sections for molecules are essential for the study of electron transport properties in gases. They define the mean-free path of electrons in the medium and, since they are the sum of all the possible collision processes, they constitute a valuable set of reference data. In the last few years, a considerable effort has been made to obtain accurate values for such cross sections due to their use in many physicochemical models of both natural and industrial processes (e.g., atmospheric auroral emissions and plasma discharges). However for intermediate and high energies, above 100 eV, accurate absolute scattering total cross sections require extremely good angular and energy resolution to avoid systematic errors arising from the detection of electrons scattered in the forward direction. Reliable experimental results are therefore scarce and a validation of data determined using different experimental techniques is necessary [1,2].

Fluorine-containing species have been extensively studied in recent years because of their use as feed gases in plasma etching reactors for silicon treatment and their role in the photochemistry of the atmosphere, mainly as ozone depleting molecules. SF₆ is of particular technical interest because of its insulating properties, being commonly used in high-voltage lines and particle accelerators. Electron scattering

cross section measurements for SF₆ have been summarized by Karwasz *et al.* [3] and a set of cross-sectional data recommended for use in plasma models presented by Phelps and Brunt [4]. A complete set of electron scattering cross section values, as recommended by Christophorou and Olthoff, can be found at the NIST database web page [5]. To date, most of these measurements were obtained for electron energies below 500 eV, above this energy there are only three sets of data. Elastic cross section measurements up to 700 eV have been reported by Sakae *et al.* [6], the total electron scattering cross section data measured by Zecca *et al.* [7] in a circular Ramsauer-type apparatus [8] and total electron scattering results recently reported by Makochekanwa *et al.* [9] over the electron energy range of 0.4–1000 eV using a linear transmission time-of-flight instrument. Theoretical studies of Dehmer *et al.* [10] and Ginturco *et al.* [11] for SF₆ have revealed the formation of shape resonances in low-energy total cross sections, below 40 eV, which were first observed by Kenerly *et al.* [12]. At higher energies, total electron scattering cross sections have been calculated by Jian *et al.* [13] using an independent atom model (IAM) [14] and more recently a similar technique has been applied by Joshipura *et al.* [15] providing results for both the ionization and excitation cross sections.

SF₅CF₃ has only recently been detected in the terrestrial atmosphere [16] and was swiftly identified as a potent greenhouse gas with an annual growth rate of 6%. It has the highest radiative forcing on a per molecule basis of any atmospheric pollutant [16,17]. However, its origins are still unclear but it is believed to be purely anthropogenic in origin, probably being related to the plasma technology industry and gas dielectrics being linked to the SF₆ cycle, a relation-

*Corresponding author: G.Garcia, Instituto de Matemáticas y Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano 113-bis, 28006 Madrid, Spain. Email address: g.garcia@imaff.cfmac.csic.es

5. Lista de publicaciones



Inelastic scattering and stopping power of electrons in methane based tissue equivalent materials at intermediate and high energies, 10–10000 eV

J.C. Oller^a, A. Muñoz^a, J.M. Pérez^a, F. Blanco^b, P. Limão-Vieira^c, G. García^{d,*}

^a Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Avenida Complutense 22, 28040 Madrid, Spain

^b Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad Complutense de Madrid, Avenida Complutense s.n., 28040 Madrid, Spain

^c Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares, Departamento de Física, CEFITEC, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

^d Instituto de Matemáticas y Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Serrano 113-bis, 28006 Madrid, Spain

Received 11 November 2005; in final form 20 December 2005

Available online 6 March 2006

Abstract

The stopping power of electrons in methane based tissue equivalent materials is reported in this study for incident energies from 10 to 10000 eV. These results have been obtained from the calculated integral inelastic cross-sections in combination with an average excitation energy derived from the experimental energy loss spectra. The reliability of the present calculated cross-section data has been checked by comparison with the electron scattering total cross-sections measured in a transmission beam experiment. Some discrepancies, on the order of 25%, with the calculated stopping powers available in the literature are discussed.
© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Tissue equivalent materials (TEM) are commonly used to fill radiation detectors in dosimetric applications. Assuming that they absorb energy in a similar manner than the soft human tissue, these detectors can in principle provide a direct measurement of the equivalent dose. An important parameter to characterise their response is the stopping power of the radiation particles in the materials constituting the detector. In particular, these parameters for methane based tissue equivalent gases are published in the NIST databases [1] for electron energies from 1 keV to 1 GeV. These data have been calculated with the Born–Bethe procedure described in the ICRU Report [2], and as it is well known, this approximation is only valid for high energies, above 10 keV as it is expected for methane [3]. Although simple electron transport models are based on these parameters, direct measurements of the stopping power of electrons in

gases are scarce in the literature. Waibel and Grosswendt [4] used an indirect method based on the variation of the ion current with pressure while assuming that the W value (average energy required to produce an electron-ion pair) is a well-known constant. This assumption is again accepted to be valid for relatively high energies, i.e., above 1 keV. We have recently proposed a method to obtain the stopping power of electrons in gases at intermediate and high energies by combining calculated inelastic electron scattering cross-sections with the mean excitation energy derived from experimental energy loss spectra [5].

In this study, we have applied this method to a tissue equivalent gas mixture formed by methane (64.4%), carbon dioxide (32.4%) and nitrogen (3.2%). The gas composition assumed in the calculations has been checked by comparing the calculated total electron scattering cross-sections with those measured in a transmission beam experiment with a total uncertainty on the order of 5%.

The present stopping powers for electrons in methane based TEM is compared with those of the NIST database in the overlapping energy region.

* Corresponding author. Fax: +34 91 5854894.

E-mail address: g.garcia@imaff.cfmac.csic.es (G. García).

5. Lista de publicaciones



Electron scattering cross sections and stopping powers in H₂

A. Muñoz^a, J.C. Oller^a, F. Blanco^b, J.D. Gorfinkiel^c, G. García^{d,*}

^a Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Avenida Complutense 22, 28040 Madrid, Spain

^b Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad Complutense de Madrid, Avenida Complutense s.n., 28040 Madrid, Spain

^c Department of Physics and Astronomy, The Open University, Walton Hall, Milton Keynes MK7 6AA, UK

^d Instituto de Matemáticas y Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Serrano 113-bis, 28006 Madrid, Spain

Received 25 August 2006; in final form 26 October 2006

Available online 1 November 2006

Abstract

Total electron-H₂ scattering cross sections have been measured from 50 to 5000 eV with experimental errors of about 5%. Integral elastic and inelastic cross sections have been calculated with different methods, according to the incident electron energies. For energies up to 40 eV an *R*-matrix procedure has been used, while for intermediate and high energies (10–10000 eV) an optical potential method has been applied by assuming an independent atom representation. From a detailed evaluation of the present results and their comparison with previous theoretical and experimental data, a complete set of recommended cross sectional data (elastic, inelastic and total) is provided. By combining the integral cross sections with an average excitation energy derived from the experimental energy loss spectra the stopping power of electrons in H₂ has been obtained from 5 to 5000 eV.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

As pointed out by different authors [1,2], the interaction of secondary electrons with atoms and molecules is one of the main processes involved in radiation damage due to high energy particles (electrons, photons or ions). Therefore, accurate energy deposition models require taking into account the effect of these electrons. For this reason, a complete set of electron scattering cross sections over a wide energy range is needed. Although these parameters have been the subject of many experimental and theoretical studies for a great variety of molecular targets, most of them have been focused on the low energy region. Electron scattering cross sections for energies above 500 eV are scarce, even for simple molecules. From the experimental point of view, at increasing energies electrons are preferentially scattered in the forward direction: extremely good angular and energy resolution are required to obtain reliable cross section measurements. Theoretically, a complete *ab initio* treatment is not affordable at these energies where

all discrete and continuum channels are open and consequently different approximations are needed. The crudest approximation is based on the Born–Bethe theory [3,4], a perturbative approach valid at really high incident energies. We have shown in previous studies [5,8] that this approximation overestimates the total electron scattering cross sections for diatomic molecules (N₂, CO, O₂) even at 5000 eV impact energy. At intermediate and high energies (50–5000 eV) optical potential calculations assuming an independent atom configuration, have proven a simple and powerful tool [7–9] applicable to different sized molecules, from diatomic molecules to complex biomolecules. Below 20 eV, the *R*-matrix method [10] gives good results for simple molecules, both for elastic and inelastic scattering. Although H₂ is the simplest molecule and low energy electron interaction processes have been recently reviewed [11,12], a comprehensive study of the cross sectional data at intermediate and high energies is not available in the literature.

In addition, an important parameter to evaluate radiation effects in medical and environmental applications is the electron stopping power (STP). Results for these parameters, calculated with the Born–Bethe procedure

* Corresponding author. Fax: +34 91 5854894.

E-mail address: g.garcia@imaff.cfmac.csic.es (G. García).

5. Lista de publicaciones

Electron-scattering cross sections and stopping powers in H₂OA. Muñoz,¹ J. C. Oller,¹ F. Blanco,² J. D. Gorfinkiel,³ P. Limão-Vieira,⁴ and G. García⁵¹*Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Avenida Complutense 22, 28040 Madrid, Spain*²*Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad Complutense de Madrid, Avenida Complutense s.n., 28040 Madrid, Spain*³*Department of Physics and Astronomy, The Open University, Walton Hall, Milton Keynes MK7 6AA, United Kingdom*⁴*Departamento de Física, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal*⁵*Instituto de Matemáticas y Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Serrano 113-bis, 28006 Madrid, Spain*

(Received 10 July 2007; published 19 November 2007)

Total electron-H₂O scattering cross sections have been measured from 50 to 5000 eV with experimental errors of about 5%. Integral elastic and inelastic cross sections have been calculated over a broad energy range (1–10 000 eV) with an optical potential method assuming an independent atom representation. Dipole rotational excitations have also been included in the framework of the first Born approximation. From a detailed evaluation of the present results and their comparison with previous theoretical and experimental data, a set of recommended integral cross sectional data is provided. By combining these data with an average excitation energy derived from the experimental energy loss spectra, the stopping power of electrons in H₂O has been obtained from 5 to 5000 eV.

DOI: [10.1103/PhysRevA.76.052707](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.76.052707)

PACS number(s): 34.80.Bm, 34.80.Gs, 34.50.Bw

I. INTRODUCTION

In the past few years, radiation damage in biomolecular systems has been the subject of extensive research work. Recent studies show that secondary electron interactions with atoms and molecules constituting the medium are the main cause of this damage [1,2]. In addition, these studies are also relevant for some beneficial applications of radiation in medical diagnosis and radiotherapy. For these reasons, accurate radiation interaction models, that include secondary electron effects, require electron scattering cross sections over a wide energy range, in principle, from the high energy of the primary particle slowing down to thermal energies. Although these parameters have been widely studied for different atomic and molecular targets [3–5], most of the work has been restricted to the low energy domain. From the experimental point of view electron scattering cross section data for energies above 500 eV are scarce. Concerning calculations, a complete scattering treatment is not affordable at these energies and some approximations are required. For high energies, it is customary to use the first Born approximation to calculate cross section data, both for elastic and inelastic scattering. However, we have shown [6–9] that this approximation overestimates cross section values for simple life relevant molecules such as N₂, O₂, CH₄, and CO₂ even at 5000 eV incident electron energy. At intermediate and high energies (50 to 5000 eV) optical potential calculations assuming an independent atom configuration, have proven to be a simple and powerful tool [10–12] applicable to different sized molecules, from diatomic molecules to complex biomolecules [13].

One of the most important molecules for biological systems is water. Consequently, electrons interacting with H₂O molecules have been studied, both theoretically and experimentally, by means of different techniques. Results from these studies can be found in recent reviews [14,15] where tables with recommended cross sections for most representative collision processes can also be found. A significant num-

ber of experiments and calculations were surveyed to get these cross section values. Discrepancies between these compiled data for such an essential parameter as the total electron scattering cross section are about a factor 2 for energies below 10 eV and reliable data for energies above 1000 eV are almost nonexistent. Not much better is the situation for the ionization cross sections where discrepancies of about 25% persist from threshold to 1000 eV and no recent measurements can be found in the literature for higher energies. Computational efforts made in the last few years to improve precision in particle track simulations could be in vain if the accuracy of the cross section data on which they are based is not improved.

In addition, an important parameter to evaluate radiation effects in medical and environmental applications is the electron stopping power (STP). Results for these parameters, calculated with the Born-Bethe procedure described in [16], can be found in the NIST databases [17]. We have recently shown [18], for methane based tissue equivalent materials, that STP values derived from a combination of the electron scattering cross sections with the experimental energy loss spectra showed important discrepancies with those of [17]. A similar study for H₂ [19] suggests that some of these discrepancies are caused by the experimental uncertainty related to inner shell excitation processes. It is worthy to achieve analogous results for H₂O, where these processes can be relevant for energies above 500 eV.

Motivated by the above considerations, in this paper we present total electron scattering cross section (TCS) measurements which were performed in a transmission-beam experiment for incident energies between 50 and 5000 eV as well as total ionization cross sections derived from the simultaneous measurement of electron and ion currents for those electron energies. Integral elastic and inelastic cross sections in the energy range 1–10 000 eV have been calculated with an optical potential method in the framework of an independent atom representation. Present results have been compared with available theoretical and experimental data to

5. Lista de publicaciones

Energy Deposition Models at the Molecular Level in Biological Systems

A. Muñoz¹, F. Blanco², J.C. Oller¹, J.M. Pérez¹, G. García³

¹*Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT),
Avenida Complutense 22, 28040 Madrid, Spain*

²*Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad Complutense de Madrid,
Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain*

³*Instituto de Matemáticas y Física Fundamental (IMAFF),
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC),
Serrano 113-bis, 28006 Madrid, Spain*

Abstract

In this study we have developed a model to describe the electron interaction of intermediate and high energy electrons (10–10000 eV) with some molecules of biological interest. Differential and integral electron scattering cross sections have been calculated with an optical potential method following an independent atom representation. Important improvement related to relativistic corrections, many-body effects, local velocity considerations and a screening correction procedure which take into account the overlapping of the constituent atoms in the molecule have been introduced to improve the accuracy and applicability of the method for a high variety of molecular targets. The accuracy of these calculations has been checked by comparison with total electron scattering cross section data we have measured in a transmission beam experiment with experimental errors within 5%. Finally, we have developed a Monte Carlo simulation program, based on the general tools of GEANT4, which uses as input parameters our calculated cross sectional data and the energy loss distribution functions based on the experimental energy loss spectra. This simulation procedure allows energy deposition models at the molecular level that could be very useful in biological and medical applications when microscopic energy deposition patterns are required.

Contents

1. Introduction	2	31
2. Cross sectional data	3	32
2.1. Calculations	3	33
2.1.1. Calculation of atomic cross sections	4	34
2.1.2. Calculation of total and differential elastic cross sections	5	35
2.1.3. The quasi-free absorption model for atoms	6	36
2.1.4. Improvements on the original quasi-free absorption model	9	37
2.2. Calculation of electron–molecule cross sections	13	38
2.2.1. Independent atom approximation	13	39
2.2.2. Results and limitations of the IAM approximation	15	40
2.3. Screening corrections for small to medium size molecules	16	41
2.3.1. Low energy failure of IAM and the need for screening corrections	16	42
2.3.2. The SCAR procedure	16	43
2.3.3. Some SCAR results	19	44
2.4. Screening corrections for macro-molecules	20	45
2.4.1. The SCAR-M treatment in IMM approximation	20	46
2.5. Molecular gas mixtures: Electron scattering cross sections and energy loss	24	47

5. Lista de publicaciones

Energy deposition model based on electron scattering cross section data from water molecules

A. Muñoz¹, J. C. Oller¹, F. Blanco², J. D. Gorfinkiel³, P. Limão-Vieira⁴, A. Maira-Vidal⁵, M. J. G. Borge⁵, O. Tengblad⁵, C. Hueriga⁶, M. Téllez⁶ and G. García⁷

¹Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Avenida Complutense 22, 28040 Madrid, Spain.

²Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad Complutense de Madrid, Avenida Complutense s.n., 28040 Madrid, Spain

³Department of Physics and Astronomy, The Open University, Walton Hall, Milton Keynes MK7 6AA, UK

⁴Departamento de Física, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

⁵Instituto de Estructura de la Materia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Serrano 113-bis, 28006 Madrid, Spain

⁶Hospital Universitario La Paz, paseo de la Castellana 261, 28046 Madrid, Spain

⁷Instituto de Matemáticas y Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Serrano 113-bis, 28006 Madrid, Spain

E-mail g.garcia@imaff.cfmac.csic.es

Abstract. A complete set of electrons scattering cross sections by water molecules over a broad energy range, from the meV to the MeV ranges, is presented in this study. These data have been obtained by combining experiments and calculations and cover most relevant processes, both elastic and inelastic, which can take place in the considered energy range. A new Monte Carlo simulation programme has been developed using as input parameter these cross sectional data as well as experimental energy loss spectra. The simulation procedure has been applied to obtain electron tracks and energy deposition plots in water when irradiated by a Ru-106 plaque as those used for brachytherapy of ocular tumours. Finally, the low energy electron tracks provided by the present model have been compared with those obtained with other codes available in the literature

1. Introduction

Important medical applications of radiation for therapy, diagnostics or patient protection require energy deposition models with increasing resolution. When molecular details are important, as it is the case of DNA damage studies, spatial resolution should be within the order of magnitude of nanometre. For this level of description atomic and molecular properties of the target need to be taken into account. High energy radiation produces abundant secondary electrons which are the main responsible of the energy transfer map and the radiation damage. Pioneering studies of H. Huels, L. Sanche and co-workers [1-3] show that even sub-ionising electrons could produce damage, in terms of strand breaks and molecular dissociations, more efficiently than traditional ways based on ionisation of the medium. Extensive experimental [4-16] and theoretical [17-21] studies have been carried out in recent years to corroborate and quantify these early evidences. However, most medical procedures are based on radiation dose. This means that the magnitude of reference is the energy absorbed per mass unit and therefore only a macroscopic description of the procedure can be achieved. Medical protocols, or codes of practice [22], recommend using ionization chambers calibrated in terms of absorbed dose to water to characterise the radiation beams for radiotherapy. Using these devices for dose assignment implies that the equivalence charge-energy is a well known constant, which does not apply for low energy, and obviously ignore any effect due to subionising radiation. In order to increase the accuracy of these devices by improving their spatial resolution, in the last few years a great effort has been paid to develop small ionisation based detectors as proportional counters. Dose measurement procedures based on reduced area detectors have been developed

5. Lista de publicaciones

Electron-scattering cross sections for collisions with tetrahydrofuran from 50 to 5000 eVM. Fuss,¹ A. Muñoz,² J. C. Oller,² F. Blanco,³ D. Almeida,⁴ P. Limão-Vieira,⁴ T. P. D. Do,⁵ M. J. Brunger,⁵ and G. García^{1,6}¹*Instituto de Matemáticas y Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC),**Serrano 113-bis, 28006 Madrid, Spain*²*Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Avenida Complutense 22, 28040 Madrid, Spain*³*Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad Complutense de Madrid, Avenida Complutense s.n.,**28040 Madrid, Spain*⁴*Departamento de Física, CEFITEC, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal*⁵*ARC Centre for Antimatter-Matter Studies, School of Chemistry, Physics and Earth Sciences, Flinders University, G.P.O. Box 2100,**Adelaide, South Australia 5001, Australia*⁶*Departamento de Física de los Materiales, UNED, Senda de Rey 9, 28040 Madrid, Spain*

(Received 16 September 2009; published 19 November 2009)

In this paper, we report on total electron tetrahydrofuran (C_4H_8O) scattering cross-section measurements for energies in the range from 50 to 5000 eV with experimental errors of about 5%. In addition, integral elastic and inelastic cross sections have been calculated over a broad energy range (1–10 000 eV), with an optical potential method assuming a screening-corrected independent atom representation. Partial and total ionization cross sections have been also obtained by combining simultaneous electron and ion measurements with a time-of-flight analysis of the ionic induced fragmentation. Finally, an average energy distribution of secondary electrons has been derived from these measurements in order to provide data for modeling electron-induced damage in biomolecular systems.

DOI: [10.1103/PhysRevA.80.052709](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.80.052709)

PACS number(s): 34.80.Bm, 34.80.Gs, 34.50.Bw

I. INTRODUCTION

Radiation damage in biomolecular systems has been extensively studied in the last decade, paying special attention to the role of secondary electrons [1–3] in radiation induced effects. The main purpose for some of these studies is to provide radiation interaction models to be used in biomedical applications, both for diagnosis and therapy. These models require electron-scattering cross sections over a wide energy range, in principle, from the high energy of the primary radiation slowing down to thermal energies. Although these parameters have been widely studied for different atomic and molecular targets [4–6], most of the works have been restricted to the low energy domain. Indeed, from the experimental point of view, electron-scattering cross-section data for energies above 500 eV are scarce. Concerning calculations, a complete scattering treatment is not affordable at all these energies and so some approximations are required. For high energies, it is customary to use the first Born approximation to calculate cross-section data, both for elastic and inelastic scatterings. However, we have previously shown [7–10] that this approximation overestimates cross-section values for simple life-relevant molecules even at a 5000 eV incident electron energy. At intermediate and high energies (50–5000 eV), optical potential calculations, assuming an independent atom configuration, have proven to be a simple and powerful tool [11–13] applicable to different-sized molecules, from diatomic molecules to complex biomolecules (DNA and RNA bases [14] or DNA dodecamer complex [15]) when appropriate corrections are included [15].

One of the most important molecules for biological systems is water. Consequently, electrons interacting with H_2O molecules have been studied, both theoretically and experimentally, by means of many different techniques. We

have recently published a detailed study of electron-scattering cross sections from water molecules [16], including comparisons to previous results and available review papers [17,18]. Going to more complex biomolecules, tetrahydrofuran- C_4H_8O (THF) reveals great interest due to its similar structure to that of the sugar components of DNA and RNA [19]. As a consequence, electron-scattering cross sections by THF have been measured and calculated in the last few years for intermediate and low energies [19–30]. However, for energies above 500 eV, experimental and theoretical electron interaction data are almost nonexistent for this molecule.

These considerations partly motivated the present study, in which absolute experimental electron-scattering total cross sections (TCSs) have been determined by measuring the attenuation of an electron beam through a sample of THF for energies between 50 and 5000 eV. Differential and integral electron-scattering cross sections have also been calculated by using an optical potential method, based on an independent atom representation but including screening corrections in order to emulate the molecular structure. In addition, partial and total electron-impact ionization cross sections have been measured with a pulsed crossed-beam technique in combination with a time-of-flight analysis of the induced molecular fragmentation.

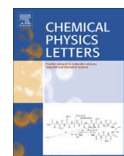
Other important information in simulations to define single-particle tracks includes the energy-loss distribution function and the energy distribution of the secondary electrons. As a complement of the abovementioned experiments, we will provide these distribution functions as derived from direct measurements of the primary electron energy-loss spectra or energy analysis of the produced secondary electrons, respectively.

5. Lista de publicaciones



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplett

Electron–methane interaction model for the energy range 0.1–10000 eV

M.C. Fuss^a, A. Muñoz^b, J.C. Oller^b, F. Blanco^c, M.-J. Hubin-Franskin^d, D. Almeida^e,
P. Limão-Vieira^e, G. García^{a,f,*}

^a Instituto de Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Serrano 113-bis, 28006 Madrid, Spain

^b Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Avenida Complutense 22, 28040 Madrid, Spain

^c Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

^d Département de Chimie, Université de Liège, Allée de la Chimie 3 - Bât. B6C, 4000 Liège 1, Belgium

^e Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares, CEFITEC, Departamento de Física, FCT, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

^f Departamento de Física de los Materiales, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Senda del Rey 9, 28040 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 September 2009

In final form 18 December 2009

Available online 11 January 2010

ABSTRACT

Electron interaction cross sections with methane have been collected from literature in order to recommend an extensive data set ranging from 0.1–10000 eV. We have calculated total and elastic cross sections. Complementary experimental electron energy loss distributions covering a wide energy range (20–3000 eV) were measured using two different experimental setups and are here presented for the first time. Bringing together these new contributions and existing information, an interaction model at the molecular level for electrons in CH₄ is developed in the form of a Monte Carlo simulation. Finally, we use this to calculate the stopping power of methane and compare it with tabulated data provided by the NIST database.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Electron collisions with methane have long been a subject of interest due to the presence of CH₄ in Earth's atmosphere, on other planets, and in interstellar space, as well. Being the simplest hydrocarbon and presenting a nearly isotropic electron–molecule interaction potential, CH₄ does also serve as a model system for testing scattering theories and as a starting point for investigating general regularities in electron scattering properties of hydrocarbon molecules. Methane – sometimes combined with other gases – is widely used as a filling gas in radiation detectors such as proportional counters or ionization chambers. However, although consistent integral cross sections are available for most electron–CH₄ interactions (for a review, see [1]), certain aspects, such as differential cross sections for intermediate and high energies and electron energy loss (EEL) distributions, have still not been investigated sufficiently.

Therefore, the first aim of the present work is the establishment of a complete set of collisional interaction data for electrons in methane. Following a critical compilation of published cross sectional data, we present a set of recommended cross sections (CS) for total scattering, elastic scattering, and inelastic scattering

comprising ionization, neutral dissociation, vibrational excitation, rotational excitation, and dissociative electron attachment, for energies between 0.1 eV and 10 keV. These recommended data are combined with experimental and, where unavailable, new theoretical elastic differential cross sections (DCS) and EEL spectra. The next objective is to provide a suitable interaction model for 0.1–10000 eV electrons in CH₄ capable of describing the trajectories of individual particles at the molecular level by considering all the different interactions mentioned before. This is accomplished through a specially developed Monte Carlo simulation which incorporates physically realistic mechanisms for treating both elastic and inelastic scattering events. Finally, as a first application of the interaction model thus obtained, the mass stopping power of methane is calculated and compared to the scarce data available up to now [2].

2. Input data

In order to simulate electron trajectories representing all electron–methane interactions according to experimental observations or to the current theoretical understanding, data was collected from earlier work (cf. Sections 2.1 and 2.2). After a careful examination of published results, cross sections for elastic as well as different inelastic scattering events were selected giving preference to experimental data. Where no previous results could be found, we performed new experiments (electron energy loss) and theoretical calculations (yielding angular distributions) in order to provide

* Corresponding author. Address: Instituto de Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Serrano 113-bis, 28006 Madrid, Spain.

E-mail address: g.garcia@maff.cfmac.csic.es (G. García).

5. Lista de publicaciones

Energy deposition model for I-125 photon radiation in water

M.C. Fuss¹, A. Muñoz², J.C. Oller², F. Blanco³, P. Limão-Vieira⁴, A. Willart⁵, C. Hueriga⁶,
M. Téllez⁶, and G. García^{1,5,a}

¹ Instituto de Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 28006 Madrid, Spain

² Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), 28040 Madrid, Spain

³ Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

⁴ Laboratório de Colisões Atómicas e Moleculares, Departamento de Física, CEFITEC, FCT-Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica, Portugal

⁵ Departamento de Física de los Materiales, Universidad Nacional de Educación a Distancia, 28040 Madrid, Spain

⁶ Hospital Universitario La Paz, 28046 Madrid, Spain

Received 16 December 2009 / Received in final form 12 April 2010

Published online 2 July 2010 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2010

Abstract. In this study, an electron-tracking Monte Carlo algorithm developed by us is combined with established photon transport models in order to simulate all primary and secondary particle interactions in water for incident photon radiation. As input parameters for secondary electron interactions, electron scattering cross sections by water molecules and experimental energy loss spectra are used. With this simulation, the resulting energy deposition can be modelled at the molecular level, yielding detailed information about localization and type of single collision events. The experimental emission spectrum of I-125 seeds, as used for radiotherapy of different tumours, was used for studying the energy deposition in water when irradiating with this radionuclide.

1 Introduction

It is well known that during the irradiation of biological tissues by different kinds of incident radiation, a large portion of energy dose is eventually deposited in the target material by secondary electrons through multiple collisions. However, only recent discoveries have shown that molecular damage (molecular dissociations or strand breaks in DNA) can be induced very efficiently even by sub-ionising electrons through molecular resonances [1,2] and dissociative electron attachment [3,4]. This new understanding of the importance of slow electrons for radiation interactions in biomaterials has still not found its way into diagnostic or therapeutic medical practice, where Monte Carlo calculations become faster and faster by using sophisticated condensed-history algorithms while employing rather simple physical models.

The Monte Carlo code *low-energy particle track simulation* (LEPTS) has been specifically designed to translate the information available through recent investigations into the simulation approach. This is achieved by introducing substantially more details in the electron interaction model and giving a molecular-level description of the processes involved in energy degradation. After gathering the necessary input data for applications in a water environment [5,6] and applying the simulation code to electron radiation [7], we here show how our electron

transport simulation can be combined with publicly available programmes, such as PENELOPE [8], in order to simulate the interaction of photon radiation with water. In particular, this study concentrates on monoenergetic keV photons traversing water in a first part, and then investigates photon radiation with an initial energy distribution as obtained from iodine-125 seeds used in brachytherapy. The interest of using this isotope for tumour treatment is primarily justified by the concentration of its dose distribution tightly around the radioactive seed due to the high attenuation of the low energy photons emitted. On one hand, this very localized dose deposition by ¹²⁵I facilitates sparing healthy patient tissues while delivering high doses to the clinical target volume. On the other hand, it makes the radionuclide suitable for permanent implants, assuring the radioprotection of medical staff and third persons in close contact with patients. This part of the present work serves as a preparation for further studies where therapeutic applications of I-125, including seed localization and organ/tumour geometry, will be addressed with our radiation interaction model.

2 Computational methods

2.1 Monte Carlo programme

Our electron-tracking model LEPTS is implemented in a C++ programme and has been described in detail

^a e-mail: g.garcia@iff.csic.es

5. Lista de publicaciones



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Radiation and Isotopes

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apradiso

Energy deposition by a $^{106}\text{Ru}/^{106}\text{Rh}$ eye applicator simulated using LEPTS, a low-energy particle track simulation

M.C. Fuss^a, A. Muñoz^b, J.C. Oller^b, F. Blanco^c, A. Williard^d, P. Limão-Vieira^e, M.J.G. Borge^f, O. Tengblad^f, C. Huerga^g, M. Téllez^g, G. García^{a,d,*}

^a Instituto de Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Serrano 113-bis, 28006 Madrid, Spain

^b Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Avenida Complutense 22, 28040 Madrid, Spain

^c Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad Complutense de Madrid, Avenida Complutense, 28040 Madrid, Spain

^d Departamento de Física de los Materiales, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Senda del Rey 9, 28040 Madrid, Spain

^e Laboratório de Colisões Atómicas e Moleculares, Departamento de Física, CEFITEC, FCT-Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica, Portugal

^f Instituto de Estructura de la Materia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Serrano 113-bis, 28006 Madrid, Spain

^g Hospital Universitario La Paz, Paseo de la Castellana 261, 28046 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 November 2010

Received in revised form

18 April 2011

Accepted 19 April 2011

Available online 27 April 2011

Keywords:

Monte Carlo simulation

Brachytherapy

Electron scattering

ABSTRACT

The present study introduces LEPTS, an event-by-event Monte Carlo programme, for simulating an ophthalmic $^{106}\text{Ru}/^{106}\text{Rh}$ applicator relevant in brachytherapy of ocular tumours. The distinctive characteristics of this code are the underlying radiation–matter interaction models that distinguish elastic and several kinds of inelastic collisions, as well as the use of mostly experimental input data. Special emphasis is placed on the treatment of low-energy electrons for generally being responsible for the deposition of a large portion of the total energy imparted to matter.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Monte Carlo-based simulations of radiation transport through patient tissue constitute an important complement to experimental dosimetry for the assessment of radiation damage in clinical applications. In comparison with conventional dose calculation methods combining empirical data and deterministic algorithms, they offer significant improvements (c.f. Reynaert et al., 2007) particularly in conditions involving small radiation fields (Brualla et al., 2009), heterogeneous tissue composition or electronic disequilibrium in general. Therefore, various Monte Carlo (MC) codes oriented towards radiotherapeutic (Berger and Seltzer, 1973; Kawrakow, 2000; Brown, 2003; Baró et al., 1995; Agostinelli et al., 2003; Halbleib and Melhorn, 1984; Dingfelder et al., 2008) and diagnostic (Jan et al., 2004; Badano and Sempau, 2006) applications have been developed in the last decades.

In most relevant interaction models, however, low-energy electrons are disregarded by forcing them to instantly deposit all of their remaining energy below a certain cut-off value and/or

are treated using approximations based on multiple-scattering theories. Whereas these simplifications benefit calculation speed and can reduce the input data requirements (such as interaction cross-sections for lower energies), they neglect the fact that also the low-energy secondary electrons carry away energy from the primary particle's path. It has been recently shown that molecular damage in biological tissues (molecular dissociations or strand breaks in DNA) can be induced by electrons even at energies below the ionization potential through molecular resonances (Boudaïffa et al., 2000; Huels et al., 2003) and dissociative electron attachment (Hanel et al., 2003; Abdoul-Carime et al., 2004). These types of interaction occurring at sub-ionizing energies are completely ignored by the experimental procedures based on ionization chamber measurements that are recommended in dosimetry protocols such as IAEA's technical report 398 (Andreo et al., 2000). However, they contribute to the genotoxic damage induced, since a large portion of energy dose is eventually deposited in the irradiated tissue by secondary electrons in multiple collisions for different kinds of incident radiation.

For these reasons, our group previously developed a new full Monte Carlo program code by replacing electron interaction classes of the GEANT4 toolkit with our own scattering processes and databases (Muñoz et al., 2005, 2007a) that take into account elastic and different kinds of inelastic interactions with the molecules

* Corresponding author at: Instituto de Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Serrano 113-bis, 28006 Madrid, Spain.

Tel.: +34 9156800/943214.

E-mail address: g.garcia@ifc.csic.es (G. García).

5. Lista de publicaciones

Electron interactions with tetrahydrofuran

M.C. Fuss¹, R. Colmenares², A.G. Sanz¹, A. Muñoz³, J.C. Oller³, F. Blanco⁴,
T.P.T. Do⁵, M.J. Brunger⁵, D. Almeida⁶, P. Limão-Vieira⁶, and G. García¹

¹ Instituto de Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano 113-bis, 28006 Madrid

² Servicio de Oncología Radioterápica, Sección Radiofísica, Hospital Universitario Ramón y Cajal, crta. Colmenar Viejo km 7.1, 28034 Madrid, Spain

³ Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Avenida Complutense 22, 28040 Madrid, Spain

⁴ Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid

⁵ ARC Centre for Antimatter-Matter Studies, School of Chemical and Physical Sciences, Flinders University, G.P.O. Box 2100, Adelaide, SA 5001, Australia

⁶ Atomic and Molecular Collisions Laboratory, Department of Physics, New University of Lisbon, 2829-516 Caparica, Portugal

g.garcia@iff.csic.es

Abstract. In this paper, we summarize our recent experimental and theoretical results on electron scattering from gaseous tetrahydrofuran (THF). Electron-impact ionization and total scattering cross sections were determined experimentally for energies between 50-5000 eV. Electron energy loss spectra were measured in the keV range using a transmission beam technique and for smaller energies (15-50 eV) with a crossed-beam apparatus. Using an optical potential method assuming the screening-corrected additivity rule, total, elastic and inelastic cross sections including dipole interactions were calculated (1eV - 10keV) in order to complement the experimental data. Elastic differential cross sections were also obtained. An empirical approximation to the inelastic angular distributions based on differential cross sections is proposed. The available integral and differential cross sections and energy loss distributions in the range 1 eV - 10 keV are combined into a table of recommended electron interaction cross sections with THF.

1. Introduction

It is well known [1] that high energy radiation produces abundant secondary electrons ($\sim 4 \cdot 10^4$ per MeV of energy deposited), which are the main source of the energy transfer map and radiation damage in biological tissues. Even electrons with sub-ionisation energies can produce damage, in terms of DNA strand breaks and molecular dissociation, more efficiently than the traditionally considered mechanism of direct ionisation of the medium (Sanche and colleagues [2]). Unfortunately, DNA is not itself readily amenable for the studies needed to determine a complete set of electron interaction data, for example when it comes to modelling radiation effects in a simulation. As a consequence, moieties of DNA like tetrahydrofuran (THF), as well as water, can serve as model systems for attempting to build up the requisite data bases for track simulations in matter [3].

5. Lista de publicaciones



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplett

Interaction model for electron scattering from ethylene in the energy range 1–10000 eV

M.C. Fuss^a, A.G. Sanz^a, A. Muñoz^b, T.P.D. Do^c, K. Nixon^c, M.J. Brunger^{c,d}, M.-J. Hubin-Franskin^e, J.C. Oller^b, F. Blanco^f, G. García^{a,g,*}

^a Instituto de Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Serrano 113-Bis, 28006 Madrid, Spain

^b Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Avenida Complutense 22, 28040 Madrid, Spain

^c ARC Centre for Antimatter-Matter Studies, School of Chemical and Physical Sciences, Flinders University, G.P.O. Box 2100, Adelaide, South Australia 5001, Australia

^d Institute of Mathematical Sciences, University of Malaya, Kuala Lumpur, Malaysia

^e Département de Chimie, Université de Liège, Allée de la Chimie 3 – Bât. B6C, 4000 Liège 1, Belgium

^f Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

^g Centre for Medical Radiation Physics, University of Wollongong, NSW 2522, Australia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 November 2012

In final form 11 January 2013

Available online 19 January 2013

ABSTRACT

We present new experimental electron energy loss distribution functions for ethylene (C₂H₄) measured with two different apparatus (Liège and Madrid) in different incident electron energy ranges. Theoretical cross sections for electron scattering from C₂H₄ were calculated using the screening-corrected additivity rule (IAM-SCAR) method. Through a critical comparison of our new data and existing results from other groups, we obtain a self-consistent set of recommended interaction cross section values and energy loss spectra. Finally, electron tracks in C₂H₄ are simulated with our Low Energy Particle Track Simulation (LEPTS) in order to demonstrate the efficacy of our recommended data.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Electron collisions with ethylene have been a subject of interest due to a variety of different reasons. On the one hand, being the simplest unsaturated hydrocarbon, C₂H₄ can serve as a model system for testing scattering theories or for studying general regularities of electron scattering from hydrocarbon molecules. On the other hand, electron transport in ethylene plays a role in the fields of nuclear fusion devices and for the industrial processing of plasmas, thus electron–C₂H₄ interaction data has applications in plasma physics [1–3].

Ethylene has been investigated experimentally by numerous authors regarding its total scattering cross section (CS) [4–9], elastic CS at high [10,11] and low [12–17] energies, and the ionization CS [18–20]. A number of studies on other selected inelastic processes such as vibrational excitation [17,21,22] and excitation of the lowest-lying triplet state [17,23–25] can also be found. However, an extensive set of interaction data including all inelastic channels is not at present available. In particular complete energy loss distribution functions have only been published for certain conditions, often pursuing a spectroscopic description rather than providing quantitative results.

* Corresponding author at: Instituto de Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Serrano 113-Bis, 28006 Madrid, Spain. Fax: +34 91 5854894.

E-mail address: g.garcia@ifc.csic.es (G. García).

Here we aim for the compilation of a self-consistent and complete set of electron–ethylene interaction data for energies in the range 1 – 10000 eV, with this data being compiled from both new and existing experiments and/or calculations. First, we present new experimental electron energy loss spectra for ethylene in two different incident energy ranges. Low-energy data from the University of Liège (Section 2.1) are used to examine the various cross sections as a function of the energy loss (Section 4.2), over a range of kinematical conditions. High-energy spectra from Madrid, corresponding to a representative mixture of scattering angles, are shown and discussed in Section 2.2. Thereafter, theoretical integral and differential cross sections obtained using the IAM-SCAR formalism [26,27] are presented. Finally, these new experimental and theoretical data are combined with the results of previous studies, in order to yield a table of recommended interaction parameters (Section 4), that is subsequently (Section 5) used for modelling electron tracks in ethylene with the Low Energy Particle Track Simulation (LEPTS) Monte Carlo code [28–30].

2. Experiments

2.1. Energy loss spectra – Liège

Angularly resolved electron energy loss spectra were measured in the incident energy range 20–100 eV using the instrument at the Université de Liège (VG-SEELS 400 [31]). In brief, a 150° electro-

5. Lista de publicaciones

Total electron-scattering cross sections from pyrimidine as measured using a magnetically confined experimental system

Martina C. Fuss,¹ Ana G. Sanz,¹ Francisco Blanco,² Juan Carlos Oller,³ Paulo Limão-Vieira,⁴ Michael J. Brunger,^{5,6} and Gustavo García^{1,7,*}

¹*Instituto de Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 28006 Madrid, Spain*

²*Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain*

³*Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), 28040 Madrid, Spain*

⁴*Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares, CEFITEC, Departamento de Física, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal*

⁵*ARC Centre for Antimatter-Matter Studies, School of Chemical and Physical Sciences, Flinders University, G.P.O. Box 2100, Adelaide, South Australia 5001, Australia*

⁶*Institute of Mathematical Sciences, University of Malaya, Kuala Lumpur, Malaysia*

⁷*Centre for Medical Radiation Physics, University of Wollongong, New South Wales 2522, Australia*

(Received 11 June 2013; published 7 October 2013)

In this paper, an apparatus for measuring electron-scattering cross sections while applying a strong axial magnetic field is described. The first original experiment performed with this setup is the measurement of the total cross sections for pyrimidine (1,3-diazine), which are presented for the incident electron energy range of 8–500 eV. Generally good agreement with earlier theoretical predictions is found after accounting for the angular acceptance (angular resolution for forward scattering) of the apparatus.

DOI: [10.1103/PhysRevA.88.042702](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.88.042702)

PACS number(s): 34.80.-i, 34.90.+q

I. INTRODUCTION

It is well known [1] that high-energy radiation produces abundant secondary electrons ($\sim 4 \times 10^4$ per MeV of energy primarily transferred), which are the main source of the energy deposition map and radiation damage in biological tissues. These low-energy, possibly even subionizing, electrons play an important role in inducing damage such as strand breaks or molecular dissociations in biomolecular systems, as has been extensively demonstrated [e.g. 2–4]. Therefore, when studying radiation effects in biological media, it is essential that the particular electron interaction parameters (integral and differential cross sections, energy loss spectra, and partial scattering cross sections especially for dissociative interactions or radical generation) in the whole energy range are well known.

In view of this, we aim at contributing to the electron-molecule-scattering data pool with experiments carried out using a newly constructed apparatus that we describe later in this paper. This system for measuring electron-scattering cross sections (CSs) is based on the strong axial magnetic confinement of the electrons inside the collision chamber and utilizes their energy analysis and detection. The technique permits, in principle, the simultaneous measurement of the total scattering CS, integral cross sections for elastic and different inelastic processes (depending on the associated energy loss), and absolute differential CSs by varying the relative intensity of the magnetic field in the collision and detection region [5]. The first molecular target studied is pyrimidine, whose total scattering CS we have measured for incident energies in the range 8–500 eV.

Pyrimidine ($C_4H_4N_2$, 1,3-diazine) forms the molecular basis of several biological molecules, such as the DNA and RNA bases cytosine, thymine, and uracil, and also thiamine and alloxan. In contrast to those potentially more interesting species, pyrimidine is stable to heating and has its liquid phase at normal pressure close to room temperature, making it much more accessible for scattering experiments, particularly those carried out in the gaseous phase. It therefore constitutes a convenient model system for exploring electron-scattering properties of the previously mentioned biomolecules. Note that the prospect of building up the requisite data base for track simulations in matter, similar to what has been done for other organic molecules, e.g., Ref. [6], is of great interest and forms a major rationale behind this investigation.

Pyrimidine belongs to the C_{2v} point group and exhibits a strong permanent dipole moment of between 2.28 and 2.39 D [7–9], which leads us to expecting a certain prominence of rotational excitations [10,11] in the scattering process at lower energies. We notice that in the last years, several electron-pyrimidine scattering studies have been published. In 2005, experiments on low-energy electron scattering from condensed pyrimidine were presented by Sanche's group [12]. Subsequently two experimental groups [13,14] published elastic differential cross sections (DCSs), presenting results for the combined energy range 3–300 eV. Jones *et al.* [15,16] next measured differential electronic excitation CSs for various sets of unresolved states in the incident energy range 15–50 eV, while Hein *et al.* [17] studied dissociative excitation from threshold up to 375 eV. Furthermore, Linert *et al.* [18] have presented electron-impact ionization cross sections from threshold up to 150 eV. Electron energy loss spectra and the stopping power in pyrimidine (20–3000 eV) have also been published recently [19]. An extensive study on the VUV electronic state spectroscopy of pyrimidine has been reported by Ferreira da Silva *et al.* [20] in the energy range

*g.garcia@iff.csic.es

5. Lista de publicaciones

Total electron scattering cross sections for pyrimidine and pyrazine as measured using a magnetically confined experimental system

M C Fuss¹, A G Sanz¹, F Blanco², J C Oller³, P Limão-Vieira⁴, M J Brunger^{5,6} and G. García^{1,7}

¹ Instituto de Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 28006 Madrid, Spain

² Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

³ Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), 28040 Madrid, Spain

⁴ Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares, CEFITEC, Departamento de Física, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

⁵ ARC Centre for Antimatter-Matter Studies, School of Chemical and Physical Sciences, Flinders University, G.P.O. Box 2100, Adelaide, South Australia 5001, Australia

⁶ Institute of Mathematical Sciences, University of Malaya, Kuala Lumpur, Malaysia

⁷ Centre for Medical Radiation Physics, University of Wollongong, NSW2522, Australia

E-mail: g.garcia@iff.csic.es

Abstract. In this paper, a recently constructed apparatus for measuring electron scattering cross sections while applying a strong axial magnetic field is utilized for determining total scattering cross sections. The first molecules studied with this setup are pyrimidine (1,3-diazine) and pyrazine (1,4-diazine), whose total cross sections are obtained for the incident electron energy range of 8–500 eV. Quite good agreement with earlier theoretical predictions is found after accounting for the angular acceptance (angular resolution for forward scattering) of the apparatus. However, no other experimental total cross sections for electron scattering from pyrimidine or pyrazine have been found in the literature for comparison.

1. Introduction

It is well known [1] that high energy radiation produces abundant secondary electrons ($\sim 4 \cdot 10^4$ per MeV of energy primarily transferred), which are the main source of the energy deposition map and radiation damage in biological tissues. These low-energy, possibly even sub-ionizing, electrons play an important role for inducing damage such as strand breaks or molecular dissociations in biomolecular systems, as has been extensively demonstrated [e.g. 2–4]. Therefore, when studying radiation effects in biological media, it is essential that the particular electron interaction parameters are well known.

In view of this total cross sections (CSs) represent a vital self-consistency check for the accuracy of independently determined integral cross sections, as the total cross section at a given energy is the sum of the integral cross sections for all possible scattering processes. The preliminary total CS measurements we report here have been carried out using a newly



Content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 3.0 licence](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/). Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.

5. Lista de publicaciones

RESEARCH ARTICLE

Open Access

Novel experimental setup for time-of-flight mass spectrometry ion detection in collisions of anionic species with neutral gas-phase molecular targets



J C Oller^{1,2}, L. Ellis-Gibbings¹, F. Ferreira da Silva³, P. Limão-Vieira³ and G. García^{1,4*}

* Correspondence: g.garcia@csic.es
¹Instituto de Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano 113-bis, 28006 Madrid, Spain
²Centre of Medical Radiation Physics, University of Wollongong, Wollongong, NSW 2522, Australia
Full list of author information is available at the end of the article

Abstract

We report a novel experimental setup for studying collision induced products resulting from the interaction of anionic beams with a neutral gas-phase molecular target. The precursor projectile was admitted into vacuum through a commercial pulsed valve, with the anionic beam produced in a hollow cathode discharge-induced plasma, and guided to the interaction region by a set of deflecting plates where it was made to interact with the target beam. Depending on the collision energy regime, negative and positive species can be formed in the collision region and ions were time-of-flight (TOF) mass-analysed. Here, we present data on O₂ precursor projectile, where we show clear evidence of O⁻ and O₂⁻ formation from the hollow cathode source as well as preliminary results on the interaction of these anions with nitromethane, CH₃NO₂. The negative ions formed in such collisions were analysed using time-of-flight mass spectrometry. The five most dominant product anions were assigned to H⁻, O⁻, NO⁻, CNO⁻ and CH₃NO₂⁻.

Keywords: Hollow cathode discharge; Anion beam; Collisions; TOF; Negative ions; Atomic and molecular collisions; Electron transfer

Introduction

The study of radiation interactions with key biological constituents at the molecular level, has shown an increasing interest in the last few years, in particular after the pioneering studies of Sanche and co-workers on the resonant formation of DNA strand breaks by low-energy electrons [1, 2]. Such level of interactions has generated in the international community an urgent need to explore the different underlying molecular mechanisms responsible for such modifications, because mutagenic and genotoxic effects have been identified to be closely related to the initial molecular alterations. A comprehensive description of these mechanisms may ultimately lead to the development of new strategies and protocols in cancer/radiation therapy.

New radiotherapy techniques based on ion beam irradiation and using nanoparticles as radiosensitizers, concentrate the energy deposition around reduced volumes where, abundant secondary species, e.g. electrons and radicals, are generated. These secondary species have been found to be more efficient in producing damage than the primary

