

Abstract of Ph.D. thesis
Egyetemi doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Theoretical study of charge transfer in ion-molecule collisions

Töltésátviteli folyamatok elméleti vizsgálata ion-molekula ütközésekben

Emese Tünde Rozsályi

Supervisors/Témavezetők:

Dr. Ágnes Vibók

Dr. Gábor Halász

Dr. Marie-Christine Bacchus-Montabonel



University of Debrecen
Ph.D. School in Physics

Debreceni Egyetem
Fizikai Tudományok Doktori Iskolája

Université Claude Bernard Lyon 1
École Doctorale de Physique

Debrecen
2012

Introduction

Collisions of slow multiply charged ions with molecular species have been widely investigated in the past few years. Important experimental and theoretical effort has been focused on reactions with simple targets, such as H_2 or D_2 .¹ Consideration of more complex molecular targets are now of increasing interest, in particular with regard to possible direct or indirect processes occurring in the irradiation of the biological medium.

In these reactions, generally at relatively low energies, different processes have to be considered: excitation and fragmentation of the molecule, ionization of the gaseous target, and also possible charge transfer from the multicharged ion toward the biomolecule. Charge transfer can be investigated theoretically in the framework of the molecular representation of the collisions. Such studies provide important information on the mechanism as well as on the electronic structure of the projectile and target during the reaction.

Until now, direct processes where the ions are interacting directly with biomolecules have been mainly considered. Indeed, important damage has been shown to be due not only to the primary radiation itself, but also to the secondary particles, low energy electrons, radicals, and also ions which are generated along the track after interaction of the ionizing radiation with the biological medium.² Increasing interest has thus been devoted to the possible reactions involving secondary particles, in particular recent experimental and theoretical studies have been undertaken on reactions involving ions.

¹P. Sobocinski *et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35**, 1353 (2002); G. Laurent *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 173201 (2006); R. E. Olson *et al.*, *J. Phys. B* **34**, 1163 (2001); M. C. Bacchus-Montabonel, *Phys. Rev. A* **59**, 3569 (1999).

²B. D. Michael and P. D. O'Neill, *Science* **287**, 1603 (2000).

Aims and objectives

Motivated particularly by ion beam therapy studies, we have investigated previously the $C^{2+} + OH$ collision system with the idea of modelling the action of ions on OH radicals formed in the biological system such as the human organism. Carbon ions used in radiotherapy may react with the numerous OH radicals present in the human body. Thus, the investigation of charge-transfer process induced by collision of C^{2+} ions with the OH radical is of great importance.

We have extended our research taking account of the characteristics of the molecular target (electronic structure, electronegativity of its elements) to have a better understanding of the charge transfer mechanism for different diatomics and extract general rules for such process. Furthermore, experimental investigations of charge transfer in collisions with hydrogen halide molecules (HF, HCl) have been proposed by the Institute of Nuclear Research of the Hungarian Academy of Sciences. The comparison between the theoretical and experimental results gives us an opportunity to the study of the application regarding the theoretical methods. Therefore it would be possible to improve the description of collisions with targets getting more and more complex.

In this manner we have undertaken the theoretical study of the two charge-transfer processes $C^{2+} + HF$ and $C^{2+} + HCl$. The mechanism has been investigated in detail in each reaction, in connection with nonadiabatic interactions around avoided crossings between states involved in the process.

The objectives were as follows:

- Investigation of the anisotropy of the charge transfer processes with consideration of the evolution of the nonadiabatic interactions with

regard to the geometry of the system.

- Study the influence of the vibration of the diatomic molecule during the collision.
- Perform calculations to obtain an estimate of the cross sections on the different vibration levels of the diatomic.
- Inclusion of the common translation factors in the collision treatment.
- Perform comparative analysis for the collision of C^{2+} ions with different targets, especially with hydrogen halide molecules which have similar electronic configurations.

Methods

The molecular orbitals have been optimized at the state-averaged Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF) level with Multireference Configuration Interaction (MRCI) calculations in order to determine accurate potential energy surfaces of the different states involved in the process and corresponding radial and rotational couplings. The correlation-consistent aug-cc-pVTZ basis set of Dunning¹ has been chosen for all atoms. The radial coupling matrix elements between all pairs of states of the same symmetry have been calculated by means of the finite difference technique. The rotational coupling matrix elements have been determined from the quadrupole moment tensor. Dynamical calculations have been performed in the keV laboratory energy range, using the semiclassical computational codes at the Franck-Condon approximation level.

¹D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).

Results

I. *Ab initio* study has been carried out on the $C^{2+} + HF$ collisional system for different orientations of the projectile corresponding to specific values of the angle θ about every 20° , from the linear $C - H - F$ geometry ($\theta = 0^\circ$) to the linear $C - F - H$ ($\theta = 180^\circ$) one.

- A two-crossing process has been observed, which leads to the increase of the total cross section with collision energy. One of the main interactions is related to a short range interaction between the two lowest charge transfer levels, and the most important one to a longer range interaction between the highest charge transfer level and the entry channel.
- I have pointed out the collision process being highly anisotropic. The charge transfer is favoured in the linear approach with collision of the C^{2+} ion toward the most electronegative atom, and, on the contrary, very significantly non-favoured in the perpendicular approach.
- The rotational effect has been found quite significant for this system even at lower collision velocity values.

II. The position and intensity of the avoided crossings depend on the geometry of the system corresponding to different values of the vibration coordinate. I have investigated the influence of the vibration of the diatomic molecule during the collision.

- Different values of the HF distance r_{HF} have been considered in the linear approach of the projectile toward the hydrogen atom of HF molecule. The corresponding cross sections show a regular increase when the vibration coordinate r_{HF} is reduced from 2.0 to 1.5 a.u.

- No specific behaviour has been specified at very constrained HF geometry, as observed previously in the $C^{2+} + OH$ collision system, and no first relaxation process may be expected in this system.

III. I have examined the evaluation of the cross sections on the different vibration levels of HF^+ in the Franck-Condon approximation. The vibrational analysis of the charge transfer process $C^{2+}(^1S) + HF_{(\nu=0)} \rightarrow C^+ + HF_{(\nu)}^+$ revealed that only low vibrational levels would be populated.

IV. I have tested the effect of translation factors in the collision energy range we are dealing with. The introduction of translation factors induces a very small variation on the total cross sections. The effect decreases at lower collision energies and is completely negligible below about 30 keV.

V. I have performed theoretical study of the collision of C^{2+} ion with hydrogen chloride target (corresponding to a similar configuration, but a higher size and mass of the heteroatom than in the case of the hydrogen fluoride molecule), in order to compare these reactions.

- A simple mechanism driven principally by the nonadiabatic coupling interaction between the entry channel and the highest charge transfer channel has been pointed out.
- The mechanism has been found to be completely different from the behaviour of the $C^{2+} + HF$ collision system. The mechanism is essentially dependent of the specific nonadiabatic interactions involved in each collision system.

Outlook

As a further step in the investigation of the charge transfer processes in ion-molecule reactions, studies of collisions on the H_2O are of great interest. Collisions of different multiply charged ions (He^{2+} , C^{q+}) with H_2O play an important role due to the fundamental relevance of these systems in medical applications. Therefore, a detailed analysis would be essential for these collisional systems.

Bevezetés

A többszörös töltésű lassú ionok molekulákkal történő ütközéseit széles körben tanulmányozzák a szakirodalomban. Az egyszerű targetes (H_2 , D_2) reakciókon¹ túl a komplexebb molekulák ionokkal történő ütközéseit egyre kiterjedtebben vizsgálják a biológiai szövetekben végbemenő sugárkárosodási folyamatok kapcsán. Ezekben a reakciókban általában kis ütközési energiákon a következő folyamatokat tekintik: gerjesztődést, fragmentációt, ionizációt, illetve a többszörösen töltött ionokról a biomolekulák felé irányuló töltésátvitelt. Ez utóbbi folyamat elméleti módszerekkel, molekuláris szinten is jól vizsgálható. Így a folyamat mechanizmusáról, valamint a lövedékion és a targetmolekula elektronszerkezetéről is értékes információkat nyerhetünk.

Korábban főleg a direkt folyamatokat vizsgálták, amelyek során az ionok közvetlenül összeütköznek a biomolekulákkal. A direkt sugárkárosodási folyamatokon kívül az indirekt folyamatok is lényegesek. Ismert, hogy lényeges károsodás lép fel, amikor a biológiai környezetet érő sugárzás hatására másodlagos részecskék (alacsony energiás elektronok, szabad gyökök vagy ionok) keletkeznek a környezetnek az ionizáló sugárzással történő kölcsönhatása következtében.² Annak érdekében, hogy tisztázzák az ionok molekulákkal történő ütközései során végbemenő folyamatokat, további vizsgálatok szükségesek.

Célkitűzés

Munkám során olyan ion–kétatomos molekula ütközéseket vizsgáltam el-

¹P. Sobocinski *et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35**, 1353 (2002); G. Laurent *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 173201 (2006); R. E. Olson *et al.*, *J. Phys. B* **34**, 1163 (2001); M. C. Bacchus-Montabonel, *Phys. Rev. A* **59**, 3569 (1999).

²B. D. Michael and P. D. O'Neill, *Science* **287**, 1603 (2000).

méleti módszerekkel, amelyek hozzájárulhatnak a nagyobb molekulákban lezajló reakciók leírásához.

A korábbi $C^{2+} + OH$ ütközés vizsgálata a szén ion OH gyökre való hatását modellezte. Az élő szerkezetben számos OH gyök keletkezik, mellyel a szén ionnyaláb találkozhat. Az OH gyökkel lezajló ütközések vizsgálata éppen ezért jelentős fontosságú.

Az ion-kétatomos molekula ütközések átfogóbb tanulmányozása érdekében kiterjesztettük vizsgálatainkat olyan rendszerek esetére, amelyek hasonló felépítésű targetmolekulákat tartalmaznak, és amelyekre vonatkozóan kísérleti eredmények várhatók. A hasonló felépítésű rendszerek ütközéseire nyert eredmények egyszerűen összevethetők. Így egyértelmű következtetéseket tudunk levonni az egyszerű töltéscserélődési folyamat mechanizmusára vonatkozóan. A Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetével történő egyeztetések során felmerült a szén ionnyaláb hidrogén-halogenidekkel (HF, HCl) végbemenő ütközések kísérleti vizsgálatának a megvalósítása. A kísérleti eredményekkel történő összevetés lehetőséget ad az elméleti módszerek alkalmazhatóságának ellenőrzésére. A helyesnek bizonyult eljárások pedig továbbfejleszthetők egyre komplexebb targetekkel történő ütközések leírására.

A fentiek alapján a C^{2+} ionnyaláb és a hidrogén-halogenidek (HF, HCl) között lejátszódó ütközések elméleti leírását tűztük ki célul keV-es ütközési energia tartományban.

Számításaink során a következő módon jártunk el:

- A lövedék és targetmolekula egymáshoz viszonyított helyzetének változtatásával tanulmányoztuk a folyamatok anizotrópiáját.
- Figyelembe vettük a vibrációs effektusokat az ütközés leírásában.

- Kiszámítottuk a különböző vibrációs szintekhez tartozó hatáskeresztmetszet értékeket.
- Figyelembe vettük az ún. elektron transzlációs faktort a fél-klasszikus dinamikai számításokban.
- Összevetettük a C^{2+} ionnyaláb hidrogén-halogenidekkel történő ütközéseinek vizsgálata során nyert eredményeket.

Vizsgálati módszerek

A kvantumkémiai számítások nagy körültekintést igényelnek kis és közepes energiájú ütközések *ab initio* vizsgálatakor. CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field) és MRCI (Multireference Configuration Interaction) módszereket alkalmaztam a potenciális energia felületek és nemadiabatikus csatolások minél pontosabb kiszámítására. Számításaim során a Dunning és munkatársai által kifejlesztett aug-cc-pVTZ bázisrendszert használtam.¹ A dinamikai számítások kivitelezésére a fél-klasszikus impakt paraméter módszert alkalmaztam közepes ütközési energia tartományban. A vibrációs átmenetek leírására a Franck–Condon közelítést alkalmaztam.

Eredmények

I. A $C^{2+} + HF$ ütközés anizotrópiájának vizsgálata során az ütközési szöget közel 20 fokonként változtattam, így számos ion-molekula orientációra elvégeztem a számításokat.

- A $C^{2+} + HF$ ütközési rendszer esetén a bemeneti csatorna és a $2^1\Sigma^+$ ál-

¹D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).

lapot, valamint a $2^1\Sigma^+$ és az $1^1\Sigma^+$ állapotok közötti elkerült kereszteződések változásával összhangban, a különböző orientációk szerint kiátlagolt hatáskeresztmetszetek növekedést mutatnak az ütközési energia függvényében.

- Az ion-molekula orientáció változtatásával az ütközés erősen anizotróp jelleget mutat. A töltéscserélődés a nagyobb elektronegativitású atom felőli lineáris irányban a legkedvezőbb, a legkevésbé pedig a kétatomos molekulát összekötő tengelyre merőleges irányban.
- Rámutattam, hogy a rotációs csatolás szerepe kis sebességek esetén is lényeges.

II. Az elkerült kereszteződések helye és erőssége függ a targetmolekulát alkotó atomok egymástól való távolságától, az ún. vibrációs koordinátától. A töltéscserélődési folyamatot különböző vibrációs paraméter értékekre tanulmányoztam.

- Különböző H-F távolságok figyelembevételével számításokat végeztem a H atom felőli lineáris ütközések leírásához. A teljes hatáskeresztmetszetek szabályos növekedése figyelhető meg a vibrációs koordináta csökkenésével, amely összhangban van a csatolási görbék viselkedésével.
- A $C^{2+} + OH$ rendszer O atom felőli lineáris ütközés esetében a molekula gyors relaxációjára utaló hatáskeresztmetszet görbéket figyeltünk meg. A $C^{2+} + HF$ ütközési rendszer esetén ehhez hasonló viselkedést nem tapasztaltam.

III. A $C^{2+}(^1S) + HF_{(\nu=0)} \rightarrow C^+ + HF_{(\nu)}^+$ reakció esetén meghatároztam a vibrációs szintekhez tartozó hatáskeresztmetszet értékeket. A töltésátvitel

a molekulaion legalacsonyabb rezgési kvantumszámú állapotait érinti a leginkább.

IV. Megmutattam, hogy az elektron transzlációs faktor figyelembevétele kismértékben befolyásolja a $C^{2+} + HF$ rendszerre vonatkozó töltéscserélődési hatáskeresztmetszeteket. 30 keV alatti ütközési energia esetén pedig teljesen elhanyagolhatóvá válik.

V. Számításokat végeztem a $C^{2+} + HCl$ ütközés leírására és a kapott eredményeket összevettem a hasonló elektronszerkezettel rendelkező targetmolekulával lejátszódó ütközés eredményeivel.

- A $C^{2+} + HCl$ ütközés esetén a töltésátviteli mechanizmus egyszerűnek bizonyul. A töltésátvitel leginkább a $3^1\Sigma^+$ állapotot és a bemeneti csatornát összekötő radiális csatolás által vezérelt.
- Összehasonlítva az említett két rendszerre kivitelezett számításokat, megállapíthatjuk, hogy a töltésátvitel mechanizmusa nagy mértékben függ az egyes rendszerekben kialakuló sajátos nemadiabatikus kölcsönhatásoktól.

Kitekintés

Az ion-kéttomos molekula ütközések során alkalmasnak bizonyult eljárások továbbfejleszthetők nagyobb rendszerek leírására. Így lehetőség nyílik arra, hogy egyre komplexebb targetmolekulák képezzék a vizsgálatok tárgyát. Az előző módszerek továbbfejlesztett változatát először többszörösen töltött ionok (He^{2+} , C^{q+}) és víz molekulák közötti ütközések tanulmányo-

zására alkalmaznánk. A vízzel történő ütközések vizsgálatának jelentősége abban rejlik, hogy az emberi szervezet legnagyobb részben vízből áll.

Publications/Közlemények

- A1. E. Bene, **E. Rozsályi**, Á. Vibók, G. J. Halász, M. C. Bacchus-Montabonel: *Theoretical treatment of direct and indirect processes in ion-biomolecule collisions*, AIP Conf. Proc. **1080**, 59-70 (2008).
- A2. **E. Rozsályi**, E. Bene, G. J. Halász, Á. Vibók, M. C. Bacchus-Montabonel: *Theoretical treatment of charge transfer in collisions of C^{2+} ions with HF: Anisotropic and vibrational effect*, Phys. Rev. A **81**, 062711 (2010).
- A3. **E. Rozsályi**, E. Bene, G. J. Halász, Á. Vibók, M. C. Bacchus-Montabonel: *Ab initio molecular treatment of $C^{2+} + HF$ collision system*, Acta Physica Debrecina, XLIV, 118 (2010).
- A4. **E. Rozsályi**, E. Bene, G. J. Halász, Á. Vibók, M. C. Bacchus-Montabonel: *Ab initio study of charge-transfer dynamics in collisions of C^{2+} ions with hydrogen chloride*, Phys. Rev. A **83**, 052713 (2011).
- A5. **E. Rozsályi**: *Charge transfer in collisions of C^{2+} ions with HCl molecule*, Acta Physica Debrecina, XLV, 166 (2011).
- A6. **E. Rozsályi**, E. Bene, G. J. Halász, Á. Vibók, M. C. Bacchus-Montabonel: *Analysis of the charge transfer mechanism in ion-molecule collisions*. Advances in the Theory of Quantum Systems in Chemistry and Physics; *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*; **22**, (355-368), 2012, ISBN 978-94-007-2075-6, Springer.

Posters/Poszterek

- P1. E. Bene, **E. Rozsályi**, Á. Vibók, G. J. Halász, M. C. Bacchus-Montabonel:
Theoretical treatment of direct and indirect processes in ion-biomolecule collisions, 5th International Conference on Radiation Damage in Biomolecular Systems, 13th - 15th June 2008, Debrecen, Hungary
- P2. **E. Rozsályi**, E. Bene, Á. Vibók, G. J. Halász, M. C. Bacchus-Montabonel:
Theoretical treatment of indirect processes in ion-(bio)molecule collisions, 7th International Conference on Radiation Damage in Biomolecular Systems, 30th June - 4th July 2010, Madrid, Spain
- P3. **E. Rozsályi**, Á. Vibók, G. J. Halász, M. C. Bacchus-Montabonel:
Theoretical treatment of charge transfer in $C^{2+} + HF$ collision. Anisotropic and vibrational effect, 10th European Conference on Atoms, Molecules and Photons, 4th - 9th July 2010, Salamanca, Spain
- P4. M. C. Bacchus-Montabonel, E. Bene, **E. Rozsályi**, G. J. Halász, Á. Vibók: *Anisotropic and vibrational effects in charge transfer processes* 36th Conference of Theoretical Chemists of Latin Expression, 19th - 24th September 2010, Anglet-Biarritz, France
- P5. **E. Rozsályi**, E. Bene, G. J. Halász, Á. Vibók, M. C. Bacchus-Montabonel:
Ab initio molecular treatment of charge transfer processes in $C^{2+} + HF$ collisions, Journee Commune LPCML/LASIM/LPMCN, 31st January 2011, Lyon, France
- P6. M. C. Bacchus-Montabonel, **E. Rozsályi**, E. Bene, Á. Vibók, G. J. Halász: *Theoretical treatment of indirect processes in ion-(bio)molecule collisions*, ISSOL and Bioastronomy Joint International Conference, 3rd - 8th July 2011, Montpellier, France

Further publications/További közlemények

A7. **E. Rozsályi**, L. F. Errea, L. Méndez, I. Rabadán: *Ab initio calculation of charge transfer in proton collisions with N₂*, Phys. Rev. A **85**, 042701 (2012).

P7. I. Rabadán, L. Méndez, L. F. Errea, **E. Rozsályi**, G. J. Halász, Á. Vibók, C. Illescas, H. Getahun, P. Martínez, F. Guzmán, B. Pons: *Calculations of charge exchange cross sections for some ion-atom and ion-molecule systems*, CRP on Light Element Atom, Molecule and Radical Behaviour in the Divertor and Edge Plasma Regions, 23th - 25th May 2011, Vienna, Austria