



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
Departamento de Física

## Optimización de blancos atómicos y moleculares en procesos colisionales

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires  
en el área Física

**Marta Patricia Alejandra Mendez**

Director de tesis: Dr. Darío Mitnik

Consejero de Estudios: Dr. Rafael Ferraro

Lugar de trabajo: Instituto de Astronomía y Física del Espacio, UBA-CONICET

Buenos Aires, 2021

# Contents

<b>Resumen</b>	<b>iv</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>vi</b>
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1 Ionización de átomos y moléculas: método de inversión depurada</b>	<b>3</b>
1.1 Introducción . . . . .	3
1.2 Método de inversión depurada (DIM) . . . . .	4
1.2.1 DIM y soluciones Hartree–Fock . . . . .	7
1.2.2 Corolarios de DIM-HF . . . . .	10
1.3 DIM en moléculas . . . . .	11
1.3.1 Descripción de moléculas . . . . .	12
1.3.2 Inversión con bases Gaussianas . . . . .	12
1.3.3 Depuración y perfiles de oscilación . . . . .	13
1.4 Resultados . . . . .	15
1.4.1 Estructura electrónica de blancos . . . . .	16
1.4.1.a Helio . . . . .	16
1.4.1.b Nitrógeno . . . . .	17
1.4.1.c Neón . . . . .	22
1.4.1.d Metano . . . . .	22
1.4.2 Procesos colisionales simples . . . . .	24

1.4.2.a	Fotoionización . . . . .	25
1.4.2.b	Ionización por impacto de protones . . . . .	27
1.5	Discusión: HF vs. DIM . . . . .	28
1.5.1	Nodos genuinos . . . . .	29
1.5.2	Decaimiento exponencial . . . . .	31
1.5.3	Nodos espurios . . . . .	35
<b>2</b>	<b>Ionización de moléculas biológicas: modelo estequiométrico</b>	<b>38</b>
2.1	Introducción . . . . .	38
2.2	Ionización de átomos constituyentes . . . . .	40
2.2.1	Distribución energética de electrones . . . . .	42
2.2.2	Distribución angular de electrones . . . . .	44
2.3	El modelo estequiométrico . . . . .	46
2.4	Reglas de escala . . . . .	51
2.4.1	Escala con electrones activos del blanco . . . . .	51
2.4.1.a	Regla de Toburen . . . . .	51
2.4.1.b	Números efectivos . . . . .	53
2.4.2	Escala con la carga del ion . . . . .	56
2.4.3	Escala con electrones activos y carga del ion . . . . .	57
2.5	Estructura molecular de los blancos . . . . .	61
2.5.1	Modelo estequiométrico modificado . . . . .	63
<b>3</b>	<b>Pérdida de energía en átomos pesados: descripción relativista</b>	<b>65</b>
3.1	Introducción . . . . .	65
3.2	Descripción de blancos pesados . . . . .	66
3.2.1	Método del potencial paramétrico . . . . .	67
3.2.2	Orbitales relativistas . . . . .	69
3.3	Modelo teórico de pérdida de energía . . . . .	70
3.4	Resultados . . . . .	73
3.4.1	Energías de ligadura y valores medios . . . . .	73
3.4.2	Electrones en el gas de electrones libres (FEG) . . . . .	81
3.4.3	Fuerza de frenado . . . . .	84

3.4.3.a	Hafnio . . . . .	85
3.4.3.b	Tantalo . . . . .	88
3.4.3.c	Platino . . . . .	89
<b>4</b>	<b>Excitación por impacto de electrones: optimización Bayesiana</b>	<b>91</b>
4.1	Introducción . . . . .	91
4.2	Método de <i>R</i> -Matrix . . . . .	93
4.2.1	Implementación numérica . . . . .	95
4.3	Descripción del blanco . . . . .	97
4.3.1	Potenciales modelo . . . . .	97
4.4	Optimización de la estructura atómica . . . . .	99
4.4.1	Elección de configuraciones electrónicas . . . . .	100
4.4.2	Variación de los parámetros del problema . . . . .	103
4.4.3	Optimización Bayesiana . . . . .	104
4.4.4	Procesos Gaussianos . . . . .	105
4.5	Resultados . . . . .	108
4.5.1	Energías absolutas . . . . .	109
4.5.2	Energías de excitación . . . . .	112
4.5.3	Intensidades de oscilador . . . . .	114
4.5.4	Excitación por impacto de electrones . . . . .	116
<b>Conclusiones</b>		<b>121</b>
<b>Publicaciones asociadas</b>		<b>123</b>
<b>A Ecuación normal</b>		<b>125</b>
<b>B Método de <i>R</i>-Matrix</b>		<b>127</b>
<b>C Procesos Gaussianos</b>		<b>132</b>
<b>Bibliografía</b>		<b>136</b>

## **Optimización de blancos atómicos y moleculares en procesos colisionales**

El objetivo de esta Tesis consiste en desarrollar novedosas metodologías que permitan obtener datos precisos de estructura de blancos atómicos y moleculares para su posterior empleo en el cálculo de procesos inelásticos. A lo largo de este trabajo, se estudian átomos livianos y pesados, así como moléculas simples y complejas, incluyendo las nucleobases. Entre las metodologías formuladas se incluye un método de inversión para la obtención de potenciales efectivos, que se utilizan para calcular la ionización de átomos y moléculas simples por el impacto de protones y fotones. Se presenta un modelo estequiométrico para describir sistemas moleculares complejos, que permite calcular la ionización de moléculas con interés biológico debido al impacto de iones de carga múltiple. Basados en la inferencia Bayesiana, ampliamente usada en el aprendizaje automatizado, se diseña una metodología para ajustar observables en colisiones atómicas. Para el cálculo de frenado de iones en átomos pesados, se prescribe un método relativista perturbativo junto a la optimización de las configuraciones electrónicas. En todos los casos, las técnicas propuestas permiten describir en forma precisa la estructura electrónica de los blancos, mejorando significativamente la calidad y eficiencia de los cálculos colisionales.

Palabras claves: Colisiones atómicas y moleculares, Estructuras electrónicas, Ionización de átomos y moléculas, Potenciales efectivos

# **Optimization of atomic and molecular targets in collisional processes**

This thesis aims to develop novel methodologies that allow obtaining precise atomic and molecular structure data of targets for their subsequent use in calculating inelastic processes. Light and heavy atoms, as well as simple and complex molecules, are studied throughout this work. The methodologies formulated include an inversion method to obtain effective potentials, which are used to calculate the ionization of atoms and simple molecules by the impact of protons and photons. A stoichiometric model is presented to describe complex molecular systems, which allows calculating the ionization of molecules with biological interest due to the impact of multi-charged ions. Based on the Bayesian inference, a technique widely used in machine learning, a procedure is designed to optimize observables in atomic collisions. For calculating energy loss in heavy atoms, a perturbative relativistic method is prescribed, along with the optimization of the electron configurations. In all cases, the proposed techniques allow a precise description of the electronic structure of the targets, improving the quality and efficiency of collisional calculations significantly.

Key words: Atomic and molecular collisions, Electronic structures, Ionization of atoms and molecules, Effective potentials

# Agradecimientos

La autora agradece a los múltiples canales de financiamiento recibido para realizar este trabajo. Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina, quien otorgó la beca de doctorado que le posibilitó dedicarse a la investigación en forma precarizada. Al estado argentino, que financia (aunque no lo suficiente) la educación pública y gratuita. A la Universidad de Buenos Aires, la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, y el Departamento de Física, que la recibieron con brazos abiertos en sus aulas y laboratorios. Al Instituto de Astronomía y Física del Espacio, que le puso a disposición todos sus recursos y le brindó la calidez humana de quienes habitan sus pasillos. Al Sistema Nacional de Computación de Alto Desempeño, quien financió parte de este trabajo, otorgando tiempo de cálculo en el cluster Piluso.

Los reconocimientos se extienden al Dr. Darío Mitnik, Director de esta tesis, quien dedicó años y cantidades incommensurables de paciencia y esfuerzo en la formación de la autora. Especiales agradecimientos al Dr. Jorge Miraglia, por su generosidad intelectual y humana, y a la Dra. Claudia Montanari, quien le enseña con el ejemplo a ser mejor científica y, por sobre todo, mejor persona. A los colegas del grupo de Dinámica Cuántica en la materia, que le compartieron financiamiento, paltas y chocolates. A los científicos de otras Instituciones que compartieron su tiempo y conocimiento, en especial, a los Dres. N. Badnell y S. Loch.

En una nota personal, la autora le agradece a su madre y abuela, que desde el recuerdo le sonrien. A sus hermanas: Roxana, Andrea y Emilse, por ser fuente de fortaleza en los momentos más difíciles. A su compañero; sin él este trabajo no existiría, por lo que este trabajo es en parte también suyo. Y a las amigas, por los brebajes y las risas.

# Introducción

Los datos de estructura atómica y molecular son fundamentales para el diagnóstico de objetos astrofísicos, atmósferas y plasmas de fusión, mientras que los valores de secciones eficaces o coeficientes de tasas de procesos colisionales que involucran electrones, iones y fotones, son esenciales debido a su aplicabilidad en diferentes áreas de la ciencia y la tecnología. La descripción teórica de la dinámica de átomos y moléculas está totalmente determinada por la ecuación de Schrödinger correspondiente. Sin embargo, su resolución exacta en sistemas complejos es una tarea imposible de realizar.

El objetivo de esta Tesis consiste en desarrollar nuevos métodos y técnicas de optimización que permitan determinar datos de estructura precisos, para aplicarlos luego en el cálculo de procesos inelásticos en sistemas multielectrónicos. Los blancos examinados a lo largo de esta investigación tienen diversas aplicaciones, desde el diagnóstico de plasmas astrofísicos, caracterización y mejoramiento del diseño de materiales, hasta la evaluación de daño por iones y radiación. En los capítulos que comprenden este trabajo se presentan cuatro metodologías, cada una orientada a un sistema colisional distinto.

Una de las dificultades del cálculo de ionización de sistemas atómicos y moleculares está dado por la representación del estado continuo del electrón luego de la colisión. Para abordar este problema, en el presente trabajo, se formula el método de Inversión Depurada (DIM) [1–3]. Este método resuelve el problema inverso, que consiste en encontrar el potencial que genera funciones de onda y energías dadas. Así, el DIM permite estudiar la estructura del blanco mediante el uso de potenciales efectivos. El uso efectivo de los potenciales se pone a prueba en el cálculo de procesos tales como

la ionización por impacto de iones y fotones [4].

A medida que el número de átomos y electrones que componen una molécula crece, la representación de estos blancos y su interacción con proyectiles incidentes se vuelve más compleja. Por ello, en la segunda parte de esta Tesis, se presenta un modelo estequiométrico, que permite calcular las secciones eficaces de un número significativo de sistemas colisionales, incluyendo las bases de ADN y ARN. En esta técnica propuesta, el DIM describe la estructura atómica de estas moléculas mientras que la ionización de estos blancos debido al impacto de iones se calcula empleando un método de onda continua distorsionada. Del análisis de los nuevos resultados teóricos, se enuncian tres reglas de escala, las cuales resultan útiles para estimar la ionización de sistemas molécula–proyectil arbitrarios [6].

La tercer parte de este trabajo se aboca al estudio de la estructura de lantánidos y metales de transición pesados. Para la inclusión de efectos relativistas, se prescribe un método perturbativo, que permite resolver la ecuación de Dirac correspondiente, en conjunción a la optimización de las configuraciones electrónicas empleadas [7]. Las energías y funciones de onda relativistas resultantes son utilizadas en modelos de pérdida de energía por impacto de iones [8]. Los resultados obtenidos permiten explicar datos experimentales recientes y reafirman la necesidad de incluir efectos relativistas en los cálculos de procesos de pérdida de energía.

En átomos neutros o de bajo grado de ionización, el cálculo de excitación por impacto de electrones mediante métodos no perturbativos requiere no sólo la correcta representación de los estados ligados y los estados Rydbergs, sino también la inclusión del acoplamiento con los estados del continuo. Para ello, se deben incluir una gran cantidad de configuraciones electrónicas (ligadas y continuas), lo que resulta en centenares de niveles de energía. En general, estos niveles se ajustan manualmente, lo que constituye uno de los cuellos de botella del cálculo colisional. En el último capítulo de esta Tesis, se diseña un método de optimización para ajustar en forma automática la estructura de los blancos en este cálculo de dispersión. La metodología presentada se basa en técnicas empleadas en el campo del aprendizaje automatizado. La implementación de este método permite reproducir valores de referencia [9, 10], reduciendo significativamente los esfuerzos computacionales.

# Chapter 1

## Ionización de átomos y moléculas: método de inversión depurada

### 1.1 Introducción

Los procesos inelásticos que surgen debido a la interacción de un proyectil con la materia se estudian de forma extensa en la teoría cuántica. A grandes rasgos, los métodos desarrollados para calcular estos procesos se pueden clasificar en dos grupos: las aproximaciones perturbativas, entre las que se destacan las de Born [11, 12] y de onda distorsionada [13, 14], y el grupo de los llamados métodos completamente cuánticos o “exactos” [15–19].

Usualmente, la estructura de sistemas atómicos multielectrónicos se obtiene de resolver las ecuaciones de Schrödinger empleando el modelo de partículas independientes en conjunción con la aproximación de campo central [20, 21]. En este marco, el cálculo de procesos inelásticos simples se realiza asumiendo la aproximación de electrón activo. En la ionización, el electrón activo está inicialmente ligado y después de la colisión se encuentra libre. La descripción de los estados ligados es relativamente simple mientras que la representación de los continuos presenta cierta dificultad. Se han desarrollado diversas metodologías para el diseño de potenciales efectivos en blancos atómicos [22–31] y moleculares [32, 33]. Es conveniente contar con un

potencial efectivo local ya que permite obtener en forma consistente las funciones de onda de las partículas interactuantes antes y después de la colisión.

En este capítulo se estudia la estructura de átomos y moléculas simples mediante potenciales efectivos que resultan de la implementación del **Método de Inversión Depurada** (DIM) [1, 2, 4]. Este método consiste en obtener potenciales centrales mediante soluciones conocidas del blanco. El DIM es general y se puede aplicar a soluciones que surgen de diversas aproximaciones. Con el fin de ilustrar su implementación, las soluciones que se utilizan en este trabajo están dadas por la teoría de Hartree–Fock (HF).

El objetivo principal de este capítulo es ilustrar el uso efectivo de los potenciales DIM en la teoría de colisiones atómicas. Para ello, se examina la ionización de blancos atómicos y moleculares debido al impacto de fotones e iones. Tanto el desarrollo teórico del DIM como su implementación numérica y aplicación en diversos sistemas multielectrónicos fueron realizadas originalmente por la autora y colaboradores.

## 1.2 Método de inversión depurada (DIM)

La ecuación de Schrödinger de un sistema de  $N$  electrones y carga  $Z$  en la aproximación de campo central está dada por

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] u_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} u_{nl}(r), \quad (1.1)$$

donde  $V(r)$  es el potencial que gobierna la dinámica,  $u_{nl}$  es la función radial reducida y  $\varepsilon_{nl}$  la energía del orbital  $nl$ . El método de inversión consiste en resolver el problema inverso de la Ec. (1.1): suponiendo que las soluciones  $u_{nl}$  y  $\varepsilon_{nl}$  se conocen, es posible definir un *potencial invertido* que las generan

$$V_{nl}(r) = \frac{1}{2} \frac{1}{u_{nl}(r)} \frac{d^2 u_{nl}(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \varepsilon_{nl}. \quad (1.2)$$

Este procedimiento se ha estudiado en la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), en donde se invierte la ecuación de Kohn–Sham y las

densidades del estado fundamental [34–40]. El método de inversión también fue sugerido por Hilton *et al.* para cálculo de procesos de fotoionización [41–45], los cuales se basaron en investigaciones previas sobre polarizabilidad atómica [46, 47]. Sin embargo, estos trabajos se enfocan en los resultados de secciones eficaces y no presentan detalles acerca de la calidad de los potenciales y las funciones de onda resultantes.

El método de inversión depurada (DIM) asume que el potencial invertido tiene una forma Coulombiana, y es conveniente definir una *carga invertida* tal que

$$Z_{nl}(r) \equiv -r V_{nl}(r). \quad (1.3)$$

El comportamiento general del potencial y de su correspondiente carga efectiva se ilustran en la Fig. 1.1; la carga deberá ser suave y cumplir con condiciones de borde definidos por la naturaleza del blanco a describir: en el origen la carga debe ser igual a la carga nuclear del átomo y asintóticamente, debido al apantallamiento electrónico, esta debe ser igual a uno. Esto es,

$$Z_{nl}(r) \rightarrow \begin{cases} Z & : r \rightarrow 0, \\ 1 & : r \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (1.4)$$

La carga invertida se ajusta con una expresión analítica que cumple con estas condiciones de borde. En átomos, la carga DIM está dada por

$$Z_{nl}^{\text{DIM}}(r) = \sum_j z_j e^{-\alpha_j r} + 1, \quad (1.5)$$

donde  $\sum_j z_j = Z - 1$ . Los parámetros  $\{z_j, \alpha_j\}$  definen un potencial de prueba que se optimiza hasta reproducir las soluciones iniciales  $u_{nl}$  y  $\varepsilon_{nl}$  de manera precisa. Debido a la presencia de la función de onda en el denominador de la Ec. (1.2), es posible que las cargas invertidas presenten problemas numéricos. Una forma de evitarlos es restringiendo la región de ajuste, descartando comportamientos tales como polos o divergencias.

La mayoría de los métodos de funcional de la densidad están basados en un

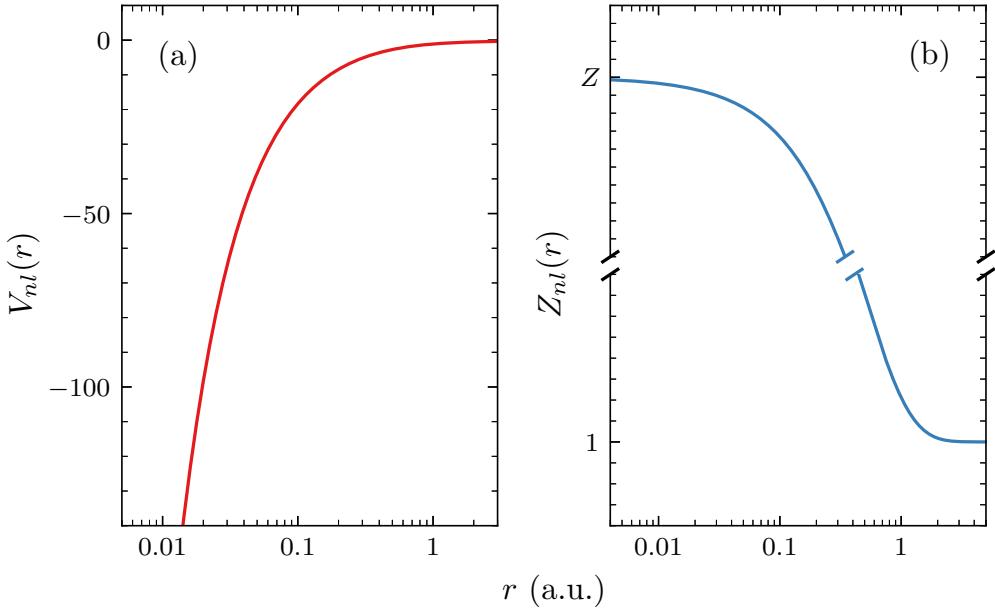


Figure 1.1: Ilustración de las características físicas esperadas del (a) potencial y (b) carga efectiva para el átomo de carga nuclear  $Z$ .

principio variacional que minimiza la energía. Sin descartar su importancia, la energía es sólo uno de los observables que caracteriza un estado cuántico. Más aún, usando diferentes funciones de prueba (de formas variadas) e implementando un método variacional, es posible reproducir la misma energía final. Por ejemplo, Bartschat *et al.* [48, 49] muestran que dos potenciales diferentes (uno conteniendo intercambio electrónico y otro despreciándolo) conducen a energías similares y precisas de la serie de Rydberg, en varios sistemas de quasi-un electrón. Sin embargo, estos potenciales conducen a grandes discrepancias cuando se implementan en cálculos de dispersión [50]. Por lo tanto, además de los valores de energía, se incluyen en la optimización DIM valores medios de  $\langle r^k \rangle$ . La inclusión de estos observables permite caracterizar la precisión del orbital DIM cerca ( $k = -1$ ) y lejos ( $k = 1$ ) del origen. Así, la función de costo  $J$  que se define para la optimización de los potenciales DIM

está dada por los errores relativos de cada una de estas cantidades

$$J = \sum_{i=1}^3 \frac{X_i - \bar{X}_i}{X_i}, \quad (1.6)$$

donde la suma se hace sobre  $X = [\varepsilon, \langle r \rangle, \langle 1/r \rangle]$ , siendo  $X$  los valores conocidos y  $\bar{X}$  los resultados que se obtienen de resolver la Ec. (1.1) con el potencial paramétrico.

La variación del conjunto de parámetros  $\{z_j, \alpha_j\}$  no es sistematizable mediante métodos convencionales debido a tres características del problema. En primer lugar, el hiper-espacio de parámetros que se define consta de típicamente de una decena de dimensiones. Por lo tanto, la implementación de algunas técnicas de optimización, tales como búsqueda de grilla, resultan numéricamente impracticables. Además, la función de costo no está dada por una expresión analítica, por lo que las técnicas basadas en el gradiente de la función también se descartan. Finalmente, la hiper-superficie definida por el costo no es convexa, entonces, la aplicación de métodos convencionales, que no dependen de la derivada, generalmente sólo encuentran mínimos locales. Por estos motivos, el ajuste de los parámetros sólo puede hacerse en forma manual, lo que requiere habilidad, pericia y experiencia. Actualmente, la autora y colaboradores se encuentran trabajando en incorporar al DIM métodos de optimización usados en el campo del aprendizaje automatizado [51].

### 1.2.1 DIM y soluciones Hartree–Fock

El método de inversión depurada es general y puede implementarse con cualquier tipo de soluciones. Con el fin de ilustrar su aplicación, en esta presentación se usan funciones de onda y energías obtenidas mediante la teoría de Hartree–Fock. La utilización del método HF presenta una gran ventaja: la teoría se conoce en detalle y se logran soluciones con alta precisión. De esta forma, puede hacerse una comparación estricta con los resultados del DIM, verificando la calidad de los potenciales que proporciona el método.

A pesar de que el procedimiento de inversión dado por la Ec. (1.2) es directo, su implementación mediante soluciones HF no produce, en general, cargas invertidas

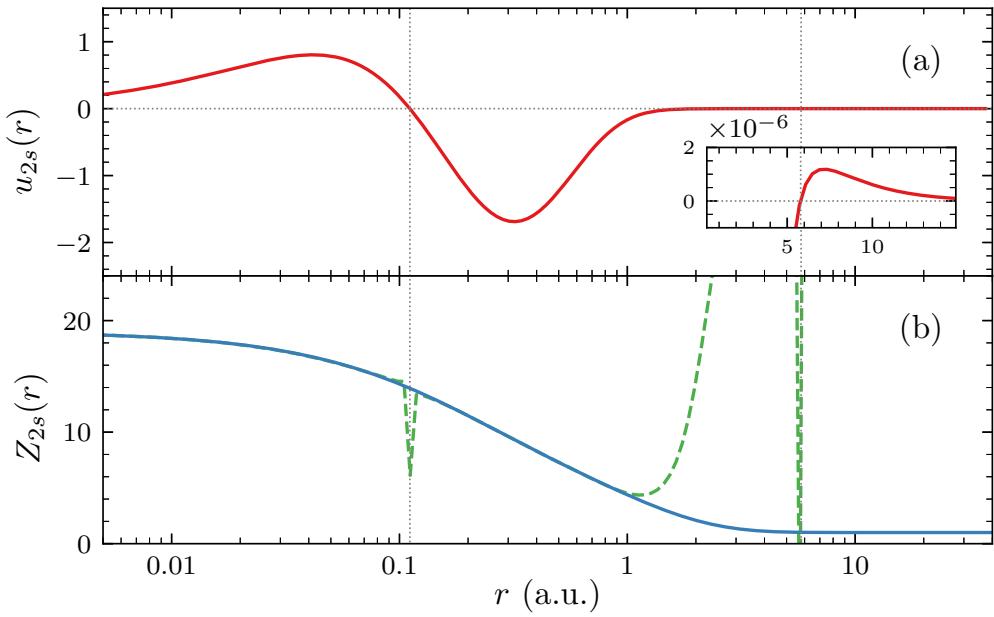


Figure 1.2: (a) Orbital radial  $u_{2s}^{\text{HF}}$  del estado fundamental de K. (b) Cargas invertida  $Z_{2s}^{\text{HF}}$  (línea discontinua) y depurada  $Z_{2s}^{\text{DIM}}$  (línea sólida).

suaves. Por ejemplo, en la Fig. 1.2 se muestra (a) el orbital  $u_{2s}^{\text{HF}}$  del átomo de potasio en su estado fundamental y (b) su correspondiente carga invertida  $Z_{2s}^{\text{HF}}$  (línea discontinua). También se muestra la carga  $Z_{2s}^{\text{DIM}}$  (línea sólida), que se obtiene luego de ajustar la carga invertida mediante la Ec. (1.5). El orbital 2s tiene dos nodos: uno de ellos, en  $r \approx 0.111$  a.u., es genuino, mientras que el nodo en  $r \approx 5.79$  a.u. es espurio. Se usa el término genuino para denotar los nodos que cumplen la relación del número cuántico radial  $n_r = n - l - 1$ . Los otros nodos (espurios) no han suscitado demasiada atención ya que aparecen a grandes distancias, en regiones donde la amplitud del orbital es despreciable (trataremos en detalle este problema al final del capítulo). Dado que la función de onda se encuentra en el denominador de la Ec. (1.2), estos nodos producen polos en la carga invertida. La inversión directa presenta otro problema numérico que la torna imprácticable;  $Z_{2s}^{\text{HF}}$  tiene una divergencia pronunciada para grandes distancias radiales (en la figura, por ejemplo, para  $r \geq 1$  a.u.). El origen de este problema se discutirá más adelante, en la

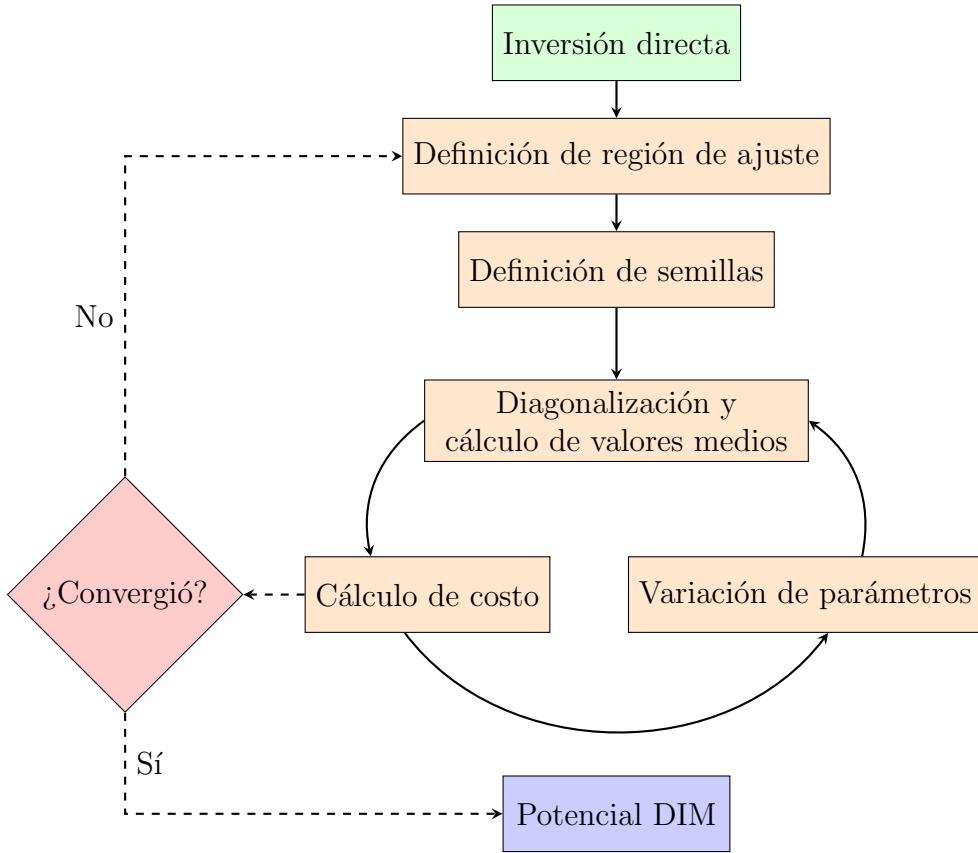


Figure 1.3: Procedimiento de optimización del potencial DIM.

### Sección 1.5.

El procedimiento general para la obtención de los potenciales DIM empleando orbitales HF se esquematiza en la Fig. 1.3. Para el orbital  $nl$  de un blanco dado, se implementa la Ec. (1.2). Luego, se define una región de ajuste sobre la carga invertida resultante. La clave de una optimización exitosa está dada por la correcta definición de esta región: tiene que ser lo más extensa posible, descartando por completo cualquier divergencia numérica. El paso siguiente en la optimización consiste en definir cuidadosamente una semilla inicial para los parámetros  $\{z_j, \alpha_j\}$ . Se sabe que en un proceso de optimización, la elección de estos valores es fundamental. En este trabajo, las semillas se obtienen mediante la resolución de la ecuación normal definida por el problema (ver detalles en Apéndice A). Los valores resultantes determinan un

potencial de prueba con el que se resuelve la Ec. (1.1). Utilizando las soluciones de la diagonalización, se calculan los valores medios que definen la función de costo (1.6), que se minimiza variando los parámetros en forma iterativa, hasta converger a los valores de partida (en este caso, los calculados con las funciones de HF). Si las soluciones DIM de (1.2) no convergen a los valores correctos, se define una nueva región de ajuste de la carga invertida y se reinicia el procedimiento.

### 1.2.2 Corolarios de DIM-HF

#### Energía total

El método DIM permite derivar una expresión para el cálculo de la energía total del sistema, en términos del potencial y sus soluciones,

$$E^{\text{DIM}} = \sum_{nl} \left[ \varepsilon_{nl}^{\text{DIM}} - \frac{1}{2} \int \rho_{nl}^{\text{DIM}}(r) \left( V_{nl}^{\text{DIM}}(r) + \frac{Z_N}{r} \right) dr \right], \quad (1.7)$$

donde la densidad es  $\rho_{nl}^{\text{DIM}}(r) = |u_{nl}^{\text{DIM}}(r)|^2$ . Como se ha visto, los potenciales DIM de un átomo se optimizan independientemente para cada orbital  $nl$ . Sin embargo, la energía total es una magnitud global, que refleja el desempeño colectivo de todas las optimizaciones individuales.

#### Potenciales de intercambio

En la teoría de Hartree–Fock, es posible determinar el potencial de intercambio orbital de un blanco aplicando el operador de Fock. El potencial resultante no es local ya que depende del resto de los orbitales. La primera aproximación de potencial local fue propuesta por Slater [52], en la cual se promedia la densidad de carga. Otra técnica, propuesta por Sharp y Horton [53], consiste en aproximar el operador de intercambio con un potencial local tal que, mediante un método variacional, se minimiza la energía. Desde entonces, se han desarrollado diversos métodos más elaborados que permiten determinar potenciales de intercambio [54–58]. Sin embargo, estos potenciales son difíciles de expresar mediante fórmulas analíticas

simples y no se pueden implementar en problemas colisionales como los que se tratan en este trabajo.

Debido a que la teoría de Hartree–Fock incluye el término de intercambio electrónico de manera exacta, el método de inversión depurada permite definir potenciales “exactos”  $V_{nl}^x(r)$  para cada orbital  $nl$ . Suponiendo que el potencial DIM se puede expresar como

$$V_{nl}^{\text{DIM}}(r) = -\frac{Z}{r} + V^{\text{H}}(r) + V_{nl}^x(r), \quad (1.8)$$

donde  $V^{\text{H}}$  es el potencial directo local debido a la repulsión electrostática electrónica en el esquema de HF y  $V_{nl}^x$  es el potencial de intercambio orbital. Entonces,

$$V_{nl}^x(r) = V_{nl}^{\text{DIM}}(r) + \frac{Z}{r} - \int \frac{\rho^{\text{HF}}(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (1.9)$$

donde  $\rho^{\text{HF}}$  es la densidad electrónica total que se calcula con los orbitales HF.

### Energías de intercambio

Utilizando los potenciales de intercambio DIM, se puede definir la energía de intercambio total DIM  $E^x$  como

$$E^x = \sum_{nl} \varepsilon_{nl}^x = \sum_{nl} \left[ \frac{1}{2} \int \rho_{nl}^{\text{HF}}(r) V_{nl}^x(r) dr \right], \quad (1.10)$$

donde  $\varepsilon_{nl}^x$  son las energías de intercambio correspondientes a cada orbital  $nl$ . La expresión de la energía de intercambio total DIM permite comparar la calidad de los potenciales (1.9) con valores de referencia. En definitiva, esta relación representa otra cantidad global con la que se puede evaluar cuantitativamente al método.

## 1.3 DIM en moléculas

El método de inversión depurada puede extenderse para obtener potenciales efectivos de moléculas simples. Para ello, primero se define el método mediante el cual se calculan los orbitales. Luego, se plantea el esquema de inversión de las soluciones y

el método de depuración con el que se obtienen los potenciales moleculares.

### 1.3.1 Descripción de moléculas

La descripción de la estructura electrónica de sistemas moleculares constituye un desafío desde el punto de vista teórico debido a su geometría multicéntrica [59, 60]. En el marco de la aproximación de Born–Oppenheimer, el Hamiltoniano molecular no–relativista en el que sólo se consideran fuerzas Coulombianas puede escribirse como

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^n \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\alpha|} \quad (1.11)$$

donde los índices  $i, j$  recorren los electrones de la molécula y  $\alpha$  actúa sobre todos los núcleos. Teniendo en cuenta las mismas razones esgrimidas en el caso atómico, la ecuación de Schrödinger correspondiente,  $H\Psi = E\Psi$ , se resuelve implementando el método de Hartree–Fock. Los códigos computacionales más utilizados, emplean bases finitas para la representación de los orbitales moleculares. Estos orbitales se expresan como una combinación lineal de orbitales atómicos, tal que

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j c_{ji} \phi_j(\mathbf{r}). \quad (1.12)$$

A su vez, los orbitales atómicos  $\phi(\mathbf{r})$  se construyen empleando conjuntos de base, por ejemplo, de orbitales tipo Gaussianos. Esta forma de construcción de los orbitales moleculares es conveniente ya que el producto de dos Gaussianas centradas en dos átomos diferentes resulta en una suma finita de Gaussianas centradas en un punto a lo largo del eje que las conecta. De esta manera, las integrales de múltiples centros se pueden simplificar considerablemente, lo que proporciona una gran ventaja computacional.

### 1.3.2 Inversión con bases Gaussianas

En general, los orbitales moleculares se expanden alrededor de los núcleos atómicos que componen la molécula. Mediante la utilización de funciones Gaussianas esféricas,

los orbitales moleculares se expanden en un único centro, y la expresión del potencial molecular invertido es análoga a la Ec. (1.2).

La representación de los orbitales moleculares por conjuntos de base de orbitales tipo Gaussianos introduce nuevas dificultades numéricas en el procedimiento de inversión. Además de las divergencias asintóticas y los polos, los potenciales invertidos presentan prominentes oscilaciones [38–40]. Estas características se deben a la presencia de ondulaciones en los orbitales, que surgen debido al número finito de elementos en la base, y son amplificadas por la derivada segunda de los orbitales, necesaria para obtener el potencial. En algunos casos, las oscilaciones en regiones cercanas a átomos electronegativos son enormes (por ejemplo, el cloro). La aparición de estas oscilaciones en los potenciales invertidos requiere del desarrollo de nuevas técnicas de depuración.

### 1.3.3 Depuración y perfiles de oscilación

Los patrones de oscilación en los potenciales invertidos moleculares varían según el conjunto de base utilizado para representar las soluciones. Dado que los orbitales moleculares se expresan como combinación lineal de orbitales atómicos, es conveniente definir perfiles de oscilación por átomo, por base y por orbital. Para el átomo  $\alpha$  que se describe implementando un conjunto de base (BS), el perfil de oscilación del orbital  $nl$  está dado por

$$p_{nl}^{\text{BS}} = Z_{nl}^{\text{BS}} - Z_{nl}, \quad (1.13)$$

donde  $Z_{nl}^{\text{BS}}$  es la carga invertida del orbital  $nl$  del átomo  $\alpha$  cuando se usa el conjunto de bases “BS” y  $Z_{nl}$  es la carga invertida correspondiente cuando los orbitales se obtienen mediante algún método de referencia en el cual desaparezcan (o en el cual disminuyan notoriamente) estas oscilaciones. La implementación de la Ec. (1.13) requiere que las soluciones usadas en la inversión estén dadas por el mismo esquema de aproximación (por ejemplo, la teoría de Hartree–Fock). De esta manera, nos aseguramos que las oscilaciones provienen exclusivamente del carácter limitado de la base escogida.

Una vez definidos los  $nl$  perfiles de oscilación atómicos de la base, estos se pueden

utilizar directamente para eliminar las oscilaciones de los potenciales moleculares. En particular, para un hidruro  $\text{XH}_n$ , será necesario definir los perfiles de oscilación del átomo X y del hidrógeno. Luego, se implementa un procedimiento de depuración similar al que se utiliza en átomos. La diferencia en este caso, es que las expresiones analíticas para la carga deben tener en cuenta estructuras particulares de los compuestos. Por ejemplo, para hidruros,

$$Z_{nl}^{\text{DIM}}(r) = \sum_j z_j e^{-\alpha_j r} + z_{\text{H}} e^{-(\ln r - \ln \beta)^2 / (2\gamma)} + 1. \quad (1.14)$$

En contraste con la aproximación propuesta para los átomos, el segundo término en la expresión (1.14) se incluye para tener en cuenta el efecto de carga producido por los hidrógenos. Este nuevo término permite ajustar convenientemente tanto la ubicación como el ancho de los potenciales hidrogénicos apantallados, sin afectar el valor correcto de la carga en el origen.

Para ilustrar este procedimiento, consideremos el orbital  $1s$  del átomo de carbono. Primero, se resuelven las ecuaciones de Hartree–Fock usando el conjunto de bases 6-311G con el código GAMESS [61, 62]. Aplicando la Ec. (1.2), se obtiene la carga invertida correspondiente. La carga resultante  $Z_{1s}^{\text{6-311G}}$  se muestra en la Fig. 1.4(a) con una línea raya-punto verde. La carga tiene oscilaciones en toda su extensión radial, divergiendo para valores grandes de  $r$ . Se realiza el mismo cálculo con el conjunto de base universal Gaussiano (UGBS), que tiene un número significativamente mayor de funciones primitivas. La carga invertida correspondiente  $Z_{1s}^{\text{UGBS}}$  se presenta en la figura con una línea discontinua celeste. A pesar que esta carga efectiva aún diverge cerca de  $r \approx 1$  a.u., las oscilaciones en la región media desaparecen. Luego, se resuelven las ecuaciones diferenciales de Hartree–Fock para el átomo de carbono usando el método de diferencias finitas (FD) con el código HF de C. Froese Fischer [63]. La carga invertida  $Z_{1s}^{\text{FD}}$  correspondiente se exhibe con una línea sólida roja en la Fig. 1.4(a). Como es de esperar, esta carga no presenta oscilaciones, ya que no se utilizó un método espectral para construir los orbitales. Por comparación, también se incluye la carga  $1s$  del carbono, resultante de implementar el DIM, con línea de puntos. Los perfiles de oscilación correspondientes al orbital  $1s$  de los conjuntos de base 6-311G y UGBS se obtienen empleando la Ec. (1.13) y se muestran en

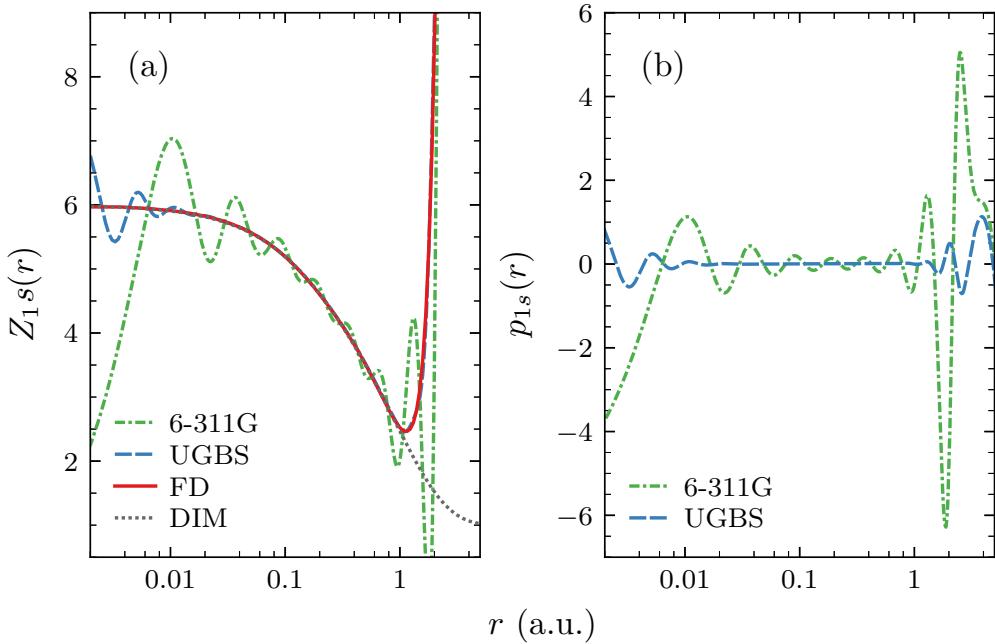


Figure 1.4: (a) Cargas efectivas invertidas del orbital  $1s$  del átomo de carbón. (b) Perfiles de oscilación de los conjuntos de base.

la Fig. 1.4(b). Los perfiles de oscilación para un conjunto de base atómico son únicos. Una vez que se determinan, se pueden sustraer de los potenciales moleculares invertidos de manera directa. Luego, se usa la Ec. (1.14) y los parámetros se optimizan siguiendo la metodología presentada en la Sección 1.2.

## 1.4 Resultados

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante la implementación del método de inversión depurada para describir blancos atómicos y moleculares. A lo largo de este trabajo de investigación se ha estudiado una amplia variedad de sistemas multielectrónicos mediante el método DIM, publicados en las Refs. [1, 2, 4]. De estos resultados, se seleccionan cuatro blancos para examinar en detalle en este capítulo: helio, nitrógeno, neón y metano. Luego, el DIM se combina con aproximaciones de

primer orden para calcular procesos inelásticos en átomos y moléculas simples.

### 1.4.1 Estructura electrónica de blancos

Los orbitales de Hartree–Fock  $u_{nl}^{\text{HF}}$  y sus correspondientes energías  $\varepsilon^{\text{HF}}$ , utilizados en la Ec. (1.2), se calculan usando indistintamente los códigos HF de C. Froese Fischer [63], y NRHF de W. Johnson [64]. Si bien ambos códigos resuelven la estructura de blancos no relativistas utilizando diferencias finitas, los algoritmos, métodos y grillas numéricas que emplean son diferentes.

#### 1.4.1.a Helio

En primer lugar, se muestran los resultados obtenidos al implementar el método de inversión depurada en el átomo de helio en su estado fundamental. La inversión del orbital  $1s$  no presenta ninguna dificultad numérica, ya que no tiene nodos. Como veremos más adelante, tampoco diverge a grandes distancias. Debido a la simplicidad del blanco, es posible ajustar la carga invertida con sólo unos pocos parámetros. La carga invertida  $Z_{1s}^{\text{HF}}$  y la carga invertida depurada  $Z_{1s}^{\text{DIM}}$  se muestran en la Fig. 1.5(a) con línea discontinua y sólida, respectivamente. La carga DIM, dada por la Ec. (1.5), puede optimizarse con sólo tres parámetros, los cuales se dan en la Tabla 1.1.

Para verificar la calidad de la estructura atómica dada por el potencial DIM, en la Tabla 1.2 se presenta una comparación entre los valores de energías (total y orbital) y los radios medios obtenidos utilizando el método de inversión depurada (fila superior), y los valores originales de HF correspondientes (fila inferior). El potencial DIM reproduce el valor de energía total, dada por la Ec. (1.7), en un 0.003%. La energía orbital  $1s$  coincide con la energía de HF en 6 cifras significativas. Los valores medios de  $u_{1s}^{\text{DIM}}$  también muestran una excelente concordancia, tanto para la región cercana al origen,  $\langle 1/r \rangle$ , como en la región lejana,  $\langle r \rangle$ .

El potencial de intercambio orbital DIM del átomo de helio, definido por la Ec. (1.9), se muestra en la Fig. 1.5(b). También se muestran los resultados del *optimized potential method* (OPM) que se obtienen empleando el código ATOMOPM de Talman [65, 66], ampliamente usado en la comunidad DFT. Los potenciales DIM

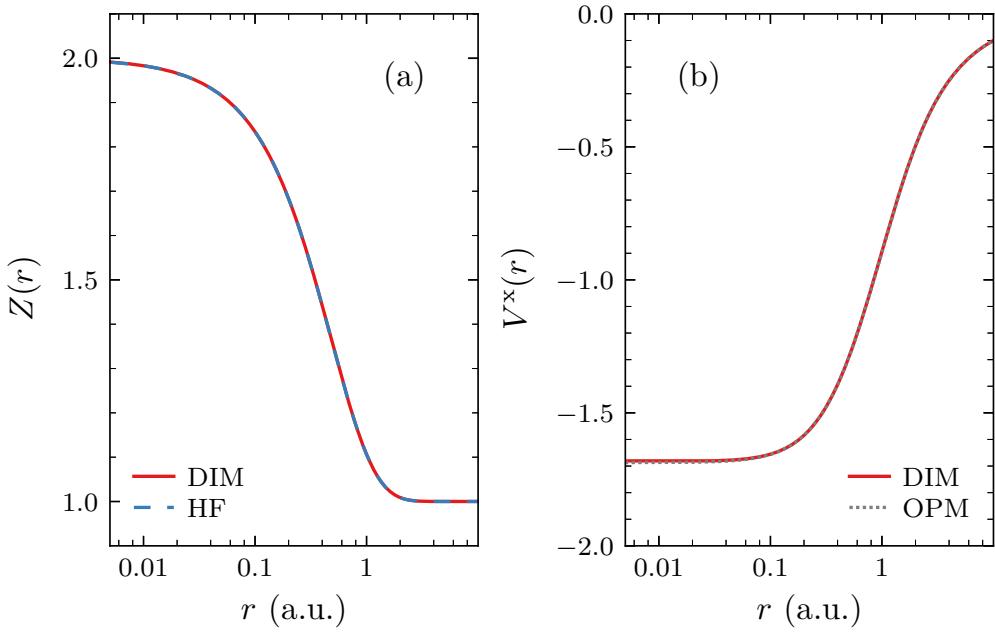


Figure 1.5: (a) Cargas efectivas  $1s$  del He ( ${}^1S$ ) obtenidas mediante inversión directa (línea discontinua) e inversión depurada (línea sólida). (b) Potencial de intercambio DIM (línea sólida) y OPM (línea punteada).

y OPM coinciden en todo el rango espacial. Las energías de intercambio total y orbital, dadas por la Ec. (1.10), del estado fundamental del helio se presentan en la Tabla 1.3. La energía total concuerda muy bien con el valor de intercambio exacto atómico de Hartree–Fock (EAHF, por sus siglas en inglés) [67].

#### 1.4.1.b Nitrógeno

Los excelentes resultados obtenidos mediante la implementación de DIM en el átomo de helio pueden atribuirse a la simplicidad del orbital y a su simetría esférica. Para evaluar la capacidad del DIM para describir blancos con más electrones y de capa abierta, se considera el átomo de nitrógeno. La configuración electrónica del estado fundamental del nitrógeno  $2p^3$  da lugar a tres términos:  ${}^4S$ ,  ${}^2D$  y  ${}^2P$ . Cada uno de ellos establece una densidad electrónica diferente. En la Fig. 1.6 se muestran las cargas

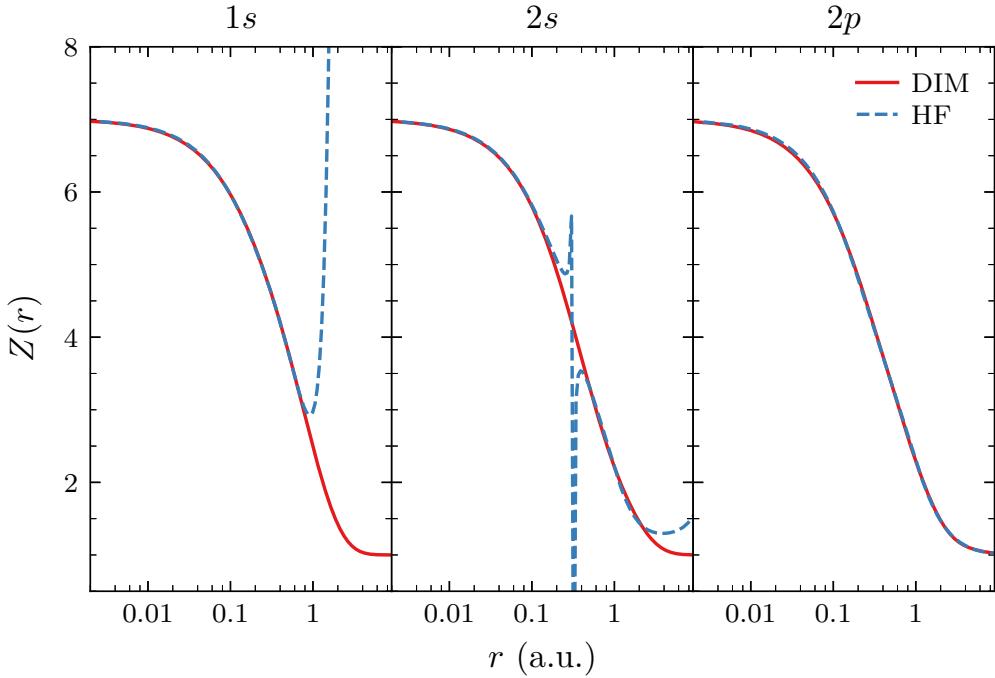


Figure 1.6: Cargas efectivas  $1s$ ,  $2s$  y  $2p$  del término  $^4S$  de N obtenidas mediante inversión directa (líneas discontinuas) e inversión depurada (líneas sólidas).

de los orbitales  $1s$ ,  $2s$  y  $2p$  resultantes de la inversión directa (líneas discontinuas) y del método de inversión depurada (líneas continuas) del término de energía más bajo de N. La inversión del orbital  $u_{1s}^{\text{HF}}$  diverge en la región asintótica, mientras que el nodo genuino del orbital  $2s$  produce un polo en  $r \approx 0.32$  a.u..

Después de optimizar cuidadosamente los potenciales, se obtienen los parámetros de las cargas DIM correspondientes a los términos  $^4S$ ,  $^2D$  y  $^2P$ , que se dan en la Tabla 1.1. Las soluciones obtenidas al resolver la Ec. (1.1) con los potenciales DIM se presentan en la Tabla 1.2. Las energías totales, orbitales y valores radiales medios reproducen los valores HF hasta en un 0.05%,  $1 \times 10^{-4}\%$  y 0.3%, respectivamente.

En la Fig. 1.7 se muestran los potenciales de intercambio  $1s$ ,  $2s$  y  $2p$  de los términos  $^4S$  (línea sólida),  $^2D$  (línea discontinua) y  $^2P$  (línea raya-punto) de N. Los potenciales  $V_{nl}^x$  se comparan con los resultados OPM (línea punteada). Los

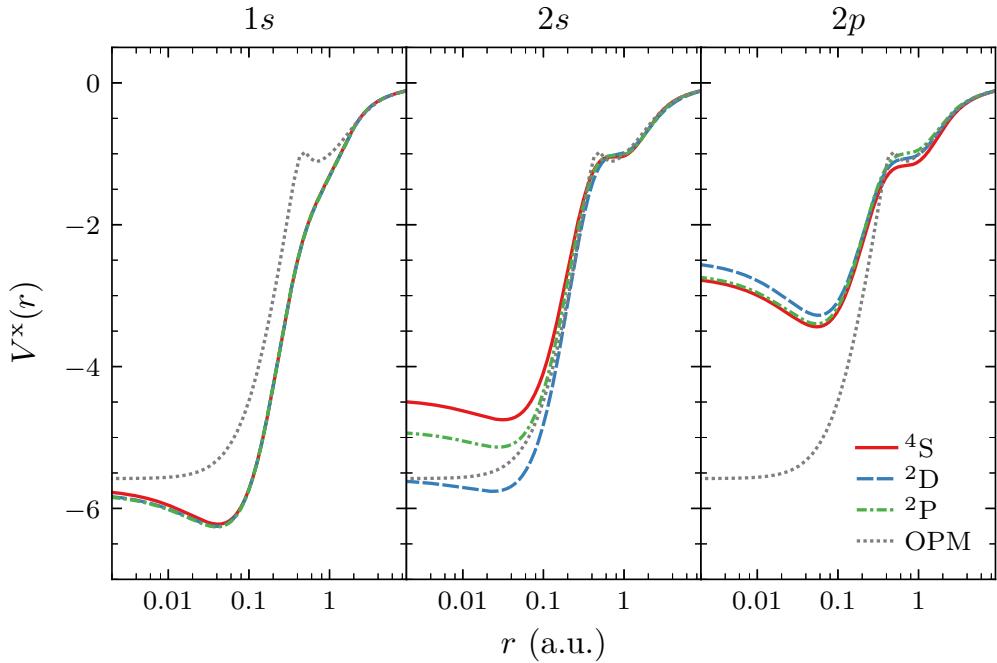


Figure 1.7: Potenciales de intercambio DIM de los términos  $^4\text{S}$  (línea sólida),  $^2\text{D}$  (línea discontinua) y  $^2\text{P}$  (línea punto-rayo), y valores OPM (línea punteada) de N.

potenciales de intercambio del orbital  $1s$  de cada término se comportan de manera similar, y el potencial OPM concuerda con los valores DIM cerca del origen y asintóticamente. En el caso del orbital  $2s$ , los potenciales de intercambio correspondientes a cada término se comportan de manera diferente en el origen, aunque para valores de  $r > 0.5$  a.u., los potenciales DIM y OPM coinciden. Nótese que el potencial OPM concuerda muy bien con el potencial  $V_{2s}^x$  del término  $^2\text{D}$ . Finalmente, los potenciales de intercambio DIM del  $2p$  también se comportan de manera similar en los tres términos. Sin embargo, los potenciales DIM y OPM convergen sólo en la región asintótica.

Los valores de energía de intercambio orbitales y total de la configuración fundamental de N se muestran en la Tabla 1.3. La energía de intercambio orbital  $1s$  de todos los términos son iguales, como se espera para un orbital de capa cerrada. De manera similar, las energías correspondientes al orbital  $2s$  varían ligeramente, con

		$nl$	$z_j$	$\alpha_j$
He	$^1\text{S}$	$1s$	1.3175	2.5003
			-0.3175	5.0437
N	$^4\text{S}$	$1s$	5.2563	1.2621
			0.7437	8.0284
		$2s$	2.7136	0.8947
			2.4528	3.5127
			0.8336	3.3865
		$2p$	3.6435	1.2407
			2.0550	5.3514
			0.3015	0.2866
O	$^2\text{D}$	$1s$	5.1664	1.2241
			0.8137	7.5680
		$2s$	3.7478	2.8531
			1.8541	1.0311
			0.3981	0.2397
		$2p$	4.0105	1.2874
			1.8552	5.7086
			0.1343	0.2680
Ne	$^2\text{P}$	$1s$	5.1864	1.2178
			0.8137	7.5674
		$2s$	3.6700	3.1495
			1.4394	0.7404
			0.8907	0.8306
		$2p$	2.3280	1.4093
			1.8977	1.1656
			1.7743	5.6878
Ar	$^1\text{S}$	$1s$	7.3677	2.4173
			1.3004	0.1264
		$2s$	0.3320	13.1582
			0.2977	17.9939
			0.6681	0.0673
			8.0342	2.4722
Kr	$^1\text{S}$	$2p$	1.3531	8.5695
			0.3359	0.4649
			7.3111	2.0906

Tabla 1.1: Parámetros de la carga efectiva  $Z_{1s}^{\text{DIM}}$  de He ( $^1\text{S}$ ), N ( $^4\text{S}$ ,  $^2\text{D}$ ,  $^2\text{P}$ ) y Ne ( $^1\text{S}$ ).

		$E$	$nl$	$\varepsilon_{nl}$	$\langle r \rangle_{nl}$	$\langle 1/r \rangle_{nl}$
He	${}^1\text{S}$	-2.8616	$1s$	-0.9180	0.9273	1.6873
		-2.8617		-0.9180	0.9273	1.6873
N	${}^4\text{S}$	-54.3762	$1s$	-15.6291	0.2283	6.6487
		-54.4009		-15.6291	0.2283	6.6532
N	${}^2\text{D}$		$2s$	-0.9453	1.3345	1.0804
				-0.9453	1.3323	1.0782
			$2p$	-0.5676	1.4127	0.9550
				-0.5676	1.4096	0.9577
		-54.2756	$1s$	-15.6664	0.2283	6.6493
		-54.2962		-15.6664	0.2283	6.6539
			$2s$	-0.9637	1.3292	1.0874
				-0.9637	1.3263	1.0832
N	${}^2\text{P}$		$2p$	-0.5087	1.4488	0.9388
				-0.5087	1.4466	0.9421
		-54.2086	$1s$	-15.6916	0.2282	6.6504
		-54.2281		-15.6916	0.2282	6.6543
			$2s$	-0.9763	1.3256	1.0871
				-0.9763	1.3223	1.0866
			$2p$	-0.4713	1.4718	0.9298
				-0.4713	1.4730	0.9316
Ne	${}^1\text{S}$	-128.4978	$1s$	-32.7725	0.1575	9.6215
		-128.5475		-32.7724	0.1576	9.6181
			$2s$	-1.9304	0.8913	1.6408
				-1.9304	0.8921	1.6326
			$2p$	-0.8504	0.9678	1.4303
				-0.8504	0.9653	1.4354

Tabla 1.2: Energías totales, energías orbitales y radios medios de He ( ${}^1\text{S}$ ), N ( ${}^4\text{S}$ ,  ${}^2\text{D}$ ,  ${}^2\text{P}$ ) y Ne ( ${}^1\text{S}$ ) obtenidos con el método de inversión depurada (filas superiores) y con el método de HF (filas inferiores).

		1s	2s	2p	Total	EAHF [67]
He	<sup>1</sup> S	-0.5129			-1.0258	-1.026
N	<sup>4</sup> S	-2.1175	-0.4776	-0.4711	-6.6034	-6.596
	<sup>2</sup> D	-2.1175	-0.4777	-0.4262	-6.4688	
	<sup>2</sup> P	-2.1175	-0.4780	-0.3973	-6.3827	
Ne	<sup>1</sup> S	-3.1106	-0.8620	-0.6938	-12.1080	-12.105

Tabla 1.3: Energías de intercambio de los orbitales DIM y total de He (<sup>1</sup>S), N (<sup>4</sup>S, <sup>2</sup>D, <sup>2</sup>P) y Ne (<sup>1</sup>S).

una dispersión del 0.08%. Dado que la capa  $2p$  está abierta, la energía de intercambio del orbital varía significativamente en los diferentes términos, con una dispersión de hasta 18%. Empleando la Ec. (1.10), se calculan las energías de intercambio total. La energía del término más bajo y el valor EAHF presenta un acuerdo cercano al 0.1%.

#### 1.4.1.c Neón

La implementación del DIM en neón es análoga al caso del nitrógeno. En este caso, la capa de valencia del átomo está completa. Los resultados de la optimización de los parámetros que definen las cargas efectivas DIM del átomo de neón se muestran en la Tabla 1.1. La comparación entre las soluciones de los potenciales DIM y el método de Hartree–Fock se dan en la Tabla 1.2. El acuerdo en energías orbitales es excelente, del orden de  $10^{-5}$ , mientras que DIM reproduce los valores medios de los orbitales HF en aproximadamente 0.1%. Por otro lado, la energía total tiene una dispersión del 0.04% respecto a HF. Las energías DIM de intercambio para cada orbital, y las de intercambio total para cada término se presentan en la Tabla 1.3. Las energías  $E^x$  y los valores EAHF concuerdan en 0.04%.

#### 1.4.1.d Metano

Para ilustrar la aplicación del DIM en moléculas se escogió como ejemplo el metano. Este hidruro es lo suficientemente simétrico como para poder ser descripto por un

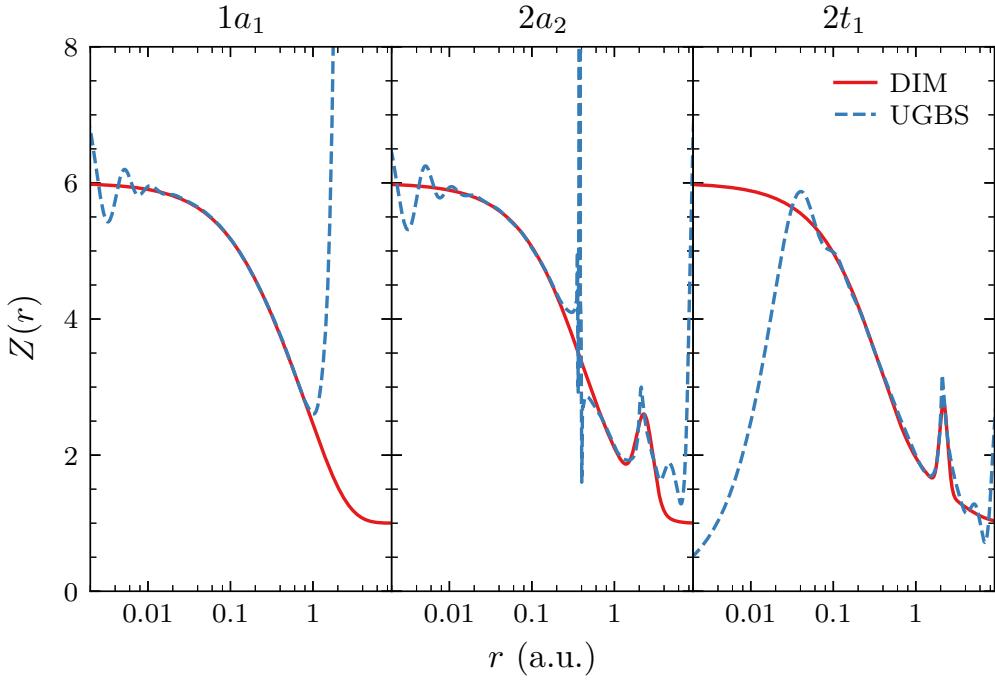


Figure 1.8: Cargas efectivas de  $\text{CH}_4$  de los orbitales moleculares  $1a_1$ ,  $2a_2$  y  $2t_1$  obtenidas mediante el conjunto de base UGBS; inversión directa (líneas discontinuas) e inversión depurada (líneas sólidas).

potencial angular promediado [33]. Los orbitales moleculares HF de  $\text{CH}_4$  se calculan usando los conjuntos de bases UGBS del carbono y del hidrógeno. Estas bases sólo consideran momentos angulares hasta  $L = 1$ . El cálculo de estructura electrónica de metano con estos conjuntos de base deberían incluir funciones de polarización (por lo menos hasta las funciones  $d$ ), con el fin de incrementar la precisión de las energías moleculares [68, 69]. Sin embargo, para poder estudiar en forma aislada únicamente los efectos de las bases finitas, estas funciones no se incluyen aquí.

Las cargas resultantes de la inversión directa de los orbitales UGBS se muestran en la Fig. 1.8 con líneas discontinuas. Dado que los orbitales moleculares se obtienen mediante combinaciones lineales de orbitales atómicos de hidrógeno y carbono, para remover los efectos de las bases se deben calcular los perfiles de oscilación de cada uno de los átomos constituyentes. Se emplea la Ec. (1.13) para determinar los

$nl$	$E$	$z_j$	$\alpha_j$	$\beta$	$\gamma$
$1a_1$	-11.1949	1.9253	0.6420		
		0.9531	5.5715		
		2.1216	1.5004		
$2a_2$	-0.9204	2.9122	3.1500		
		2.0878	0.7714		
		1.2364		2.3296	0.0534
$2t_1$	-0.5042	0.9020	2.8951		
		1.1120	0.3886		
		2.9860	2.9312		
		1.3018		2.1699	0.0126

Tabla 1.4: Energías orbitales moleculares y parámetros de ajuste de cargas efectivas de metano.

perfíles  $p_{1s}^{\text{UGBS}}$ ,  $p_{2s}^{\text{UGBS}}$  y  $p_{2p}^{\text{UGBS}}$  del carbono. Luego, se sustraen los perfíles  $p_{nl}^{\text{UGBS}}$  de las correspondientes cargas invertidas  $Z_{nl}^{\text{UGBS}}$ . Así, se eliminan completamente las oscilaciones de todos los orbitales, excepto para el  $2a_2$ . Este orbital presenta minúsculas fluctuaciones residuales debido a la base del hidrógeno, que no afectan al subsiguiente proceso de depuración.

Los parámetros de las cargas moleculares DIM definidos por la Ec. (1.14) se muestran en la Tabla 1.4. Las cargas correspondientes se ilustran en la Fig. 1.8 con líneas sólidas. En este caso, la función de costo (1.6) a minimizar considera como valores de referencia a las energías y radios medios de los orbitales moleculares dados por Moccia [70]. Las energías orbitales DIM reproducen estos valores hasta la cuarta cifra significativa, como se indica en la Tabla 1.4. Por otro lado, los radios medios  $\langle r \rangle$  y  $\langle 1/r \rangle$  obtenidos con los potenciales moleculares DIM están dentro del 1% de los valores de Moccia.

#### 1.4.2 Procesos colisionales simples

Una de las motivaciones fundamentales para el desarrollo del método DIM es su utilización en cálculos de procesos colisionales. Para comprobar su utilidad efectiva, en esta sección, se calcula la ionización de átomos multielectrónicos y moléculas

simples debido al impacto de protones y fotones. En estos cálculos, se asume que el Hamiltoniano del sistema está determinado por la dinámica del proyectil, el blanco y el electrón activo. El marco teórico de la ionización está dado por aproximaciones de primer orden (FOA): el cálculo de la ionización por impacto de fotones se realiza empleando el primer orden de la aproximación dipolar, mientras que para la ionización por impacto de protones se utiliza la primera aproximación de Born. Para un rango intermedio-alto de la energía del proyectil, el primer orden perturbativo resulta suficiente para obtener resultados razonables. Por simplicidad, denominamos la combinación del DIM para representar la estructura del blanco, y el cálculo de la ionización utilizando la aproximación de primer orden, como ionización DIM-FOA.

#### 1.4.2.a Fotoionización

Para demostrar la aplicabilidad del DIM en procesos colisionales simples, se emplean los potenciales en el cálculo de fotoionización de blancos atómicos y moleculares. Entre los sistemas estudiados [4], se escoge ilustrar los resultados para helio, nitrógeno, neón y metano. En la Fig. 1.9 se muestran las secciones eficaces totales de fotoionización DIM-FOA con líneas sólidas. Los resultados teóricos para helio y nitrógeno coinciden de manera excelente con los valores experimentales (símbolos) [71–73] a bajas, medias y altas energías del fotón incidente. En el caso del átomo de neón, surgen algunas discrepancias con las mediciones (símbolos) [73, 74] a energías bajas e intermedias del proyectil. Este comportamiento sugiere la necesidad de incluir, en los cálculos de la fotoionización, correcciones de mayor orden que incluyan efectos de múltiples cuerpos, tales como la relajación de los orbitales debido a la creación de un hueco electrónico, respuestas colectivas de electrones de capas internas [75] o efectos de correlación.

La orientación molecular es importante para determinar la sección eficaz en un proceso colisional. Sin embargo, en la configuración experimental, las moléculas en estado gaseoso generalmente tienen orientaciones aleatorias. Esto justifica la aproximación asumida en el método DIM, consistente en promediar esféricamente a los potenciales. En la región de energías entre  $\sim 15$  y 300 eV se aprecia la contribución

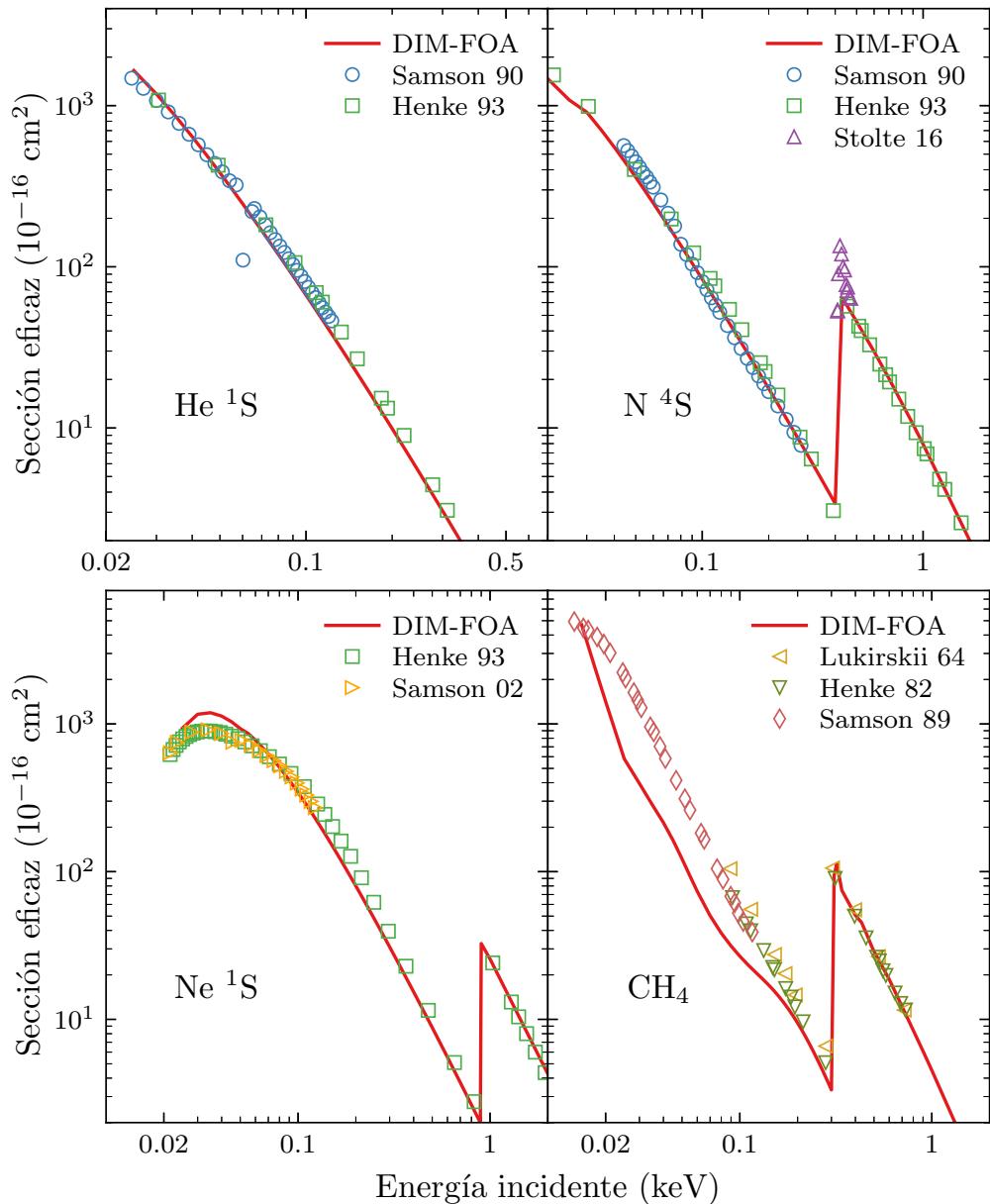


Figure 1.9: Sección eficaz de fotoionización de He, N, Ne y CH<sub>4</sub>. Curvas: cálculos teóricos DIM-FOA. Símbolos: datos experimentales [71–74, 76–78].

de la capa de valencia a la fotoionización, mientras que la discontinuidad en 0.3 keV corresponde al umbral de ionización del orbital molecular  $1a_1$ . Los resultados teóricos del modelo DIM-FOA para la sección eficaz total de fotonización de  $\text{CH}_4$  se encuentran en buen acuerdo con datos experimentales [76–78] en el rango de altas energías y cerca del umbral de ionización de la capa  $2p$ . Para fotoenergías bajas e intermedias, el acuerdo entre los cálculos DIM-FOA y las mediciones no es bueno. Los efectos colectivos mencionados anteriormente no han sido considerados en estos valores, y probablemente sean los responsables de las discrepancias observadas. En la fotoionización de un electrón perteneciente al orbital interno  $1a_1$ , estos efectos no son tan significativos. Por ello, con sólo el primer orden de aproximación, se obtiene buen acuerdo con los datos experimentales.

#### 1.4.2.b Ionización por impacto de protones

El uso efectivo de los potenciales DIM también se estudia analizando la ionización por impacto de protones en blancos multielectrónicos. De los cálculos realizados, se eligen dos ejemplos para ilustrar este proceso. Las secciones eficaces totales de ionización por impacto de protones para N y  $\text{CH}_4$ , que se obtienen en el marco del modelo DIM-FOA, se muestran en la Fig. 1.10. En la figura se ilustran los datos experimentales por impacto de protones [79, 80] y, en el caso de nitrógeno, se incluyen también resultados de ionización por impacto de electrones [81]. Los valores de energía incidente de los electrones se convierten según el principio de equivelocidad, donde  $m_p \approx 1836 m_e$ . Por ejemplo, electrones que inciden sobre el blanco con 0.54 keV son equivalentes en energía a protones incidentes con aproximadamente 1 MeV. Para valores de energía mayores a 400 keV, las secciones eficaces de ambos proyectiles coinciden. El acuerdo entre los cálculos teóricos y los datos experimentales es muy bueno en la región de altas energías, donde tiene validez la primera aproximación de Born.

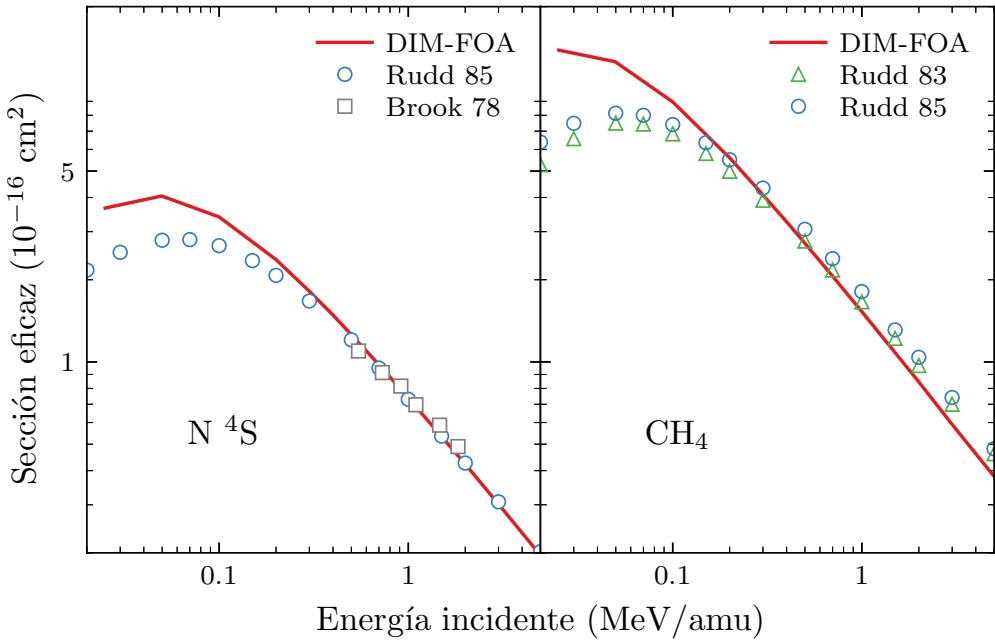


Figure 1.10: Sección eficaz de ionización por impacto de protones para  $N$  y  $CH_4$ . Línea sólida: cálculos teóricos DIM-FOA. Símbolos: datos experimentales de ionización por impacto de protones [79, 80] y electrones [81] con conversión de equivelocidad.

## 1.5 Discusión: HF vs. DIM

Las publicaciones de los resultados de este trabajo [1–4] han derivado en interesantes discusiones sobre la validez de las hipótesis del DIM respecto al comportamiento asintótico de las funciones de onda, y la posible existencia de potenciales locales. En esta sección se repasan estas discusiones, examinando la teoría de Hartree–Fock y el origen de los problemas numéricos que surgen del cálculo de los potenciales invertidos. Las hipótesis sobre las que se basa el método de inversión depurada permiten resolver estos problemas, por lo que se podría considerar al DIM como una alternativa superadora para representar en forma precisa orbitales atómicos mediante de potenciales locales.

Uno de los aspectos principales de esta discusión concierne a la posible existencia

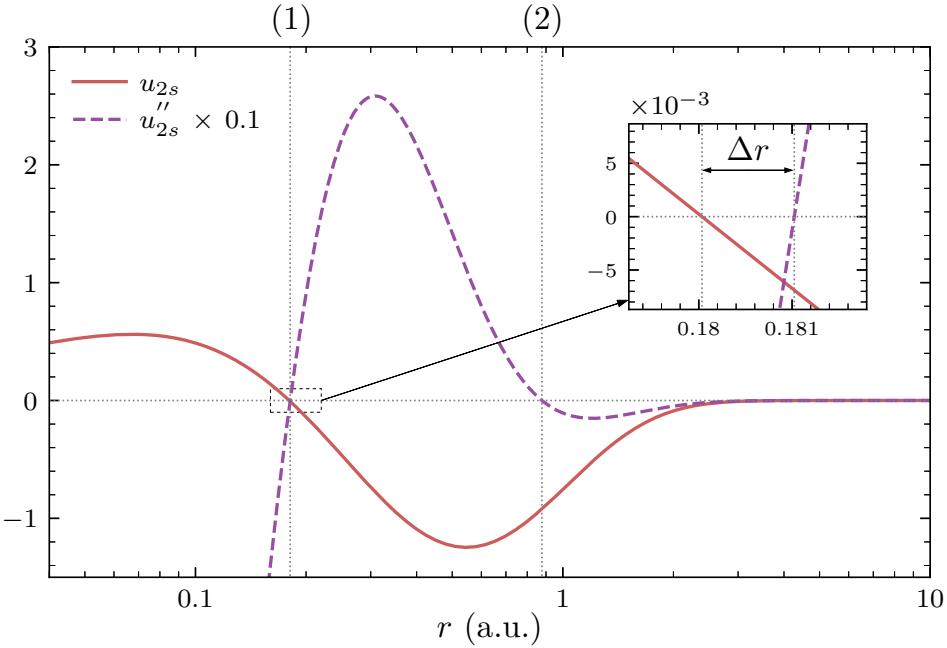


Figure 1.11: Orbital radial  $u_{2s}^{\text{HF}}$  del estado fundamental de Mg y su derivada segunda escalada.

(o la negación teórica) de un potencial local que pueda derivar a las funciones de onda originales de HF. Por ejemplo, el trabajo de Amusia *et al.* [82] concluye que esto es imposible ya que la densidad electrónica de Hartree–Fock no es  $v$ -representable y, por lo tanto, no puede surgir de un cálculo asumiendo partículas no-interactantes bajo el efecto de un potencial local. Sin embargo, como se demuestra en esta Tesis, el método de inversión depurada ha permitido obtener potenciales efectivos que reproducen con gran precisión las soluciones HF.

### 1.5.1 Nodos genuinos

Dado que el DIM se basa en la Ec. (1.2), en la cual la función de onda se encuentra en el denominador, el potencial invertido debería diverger en cada uno de los nodos del orbital excepto cuando se cumpla con una condición específica: que las derivadas

segundas se anulen exactamente en esos mismos puntos. Esta condición no se asume en ninguna instancia de la teoría de Hartree–Fock. Sin embargo, durante esta investigación se han encontrado resultados que apuntan en esta dirección. Por ejemplo, en la Fig. 1.11 se muestra la función  $u_{2s}^{\text{HF}}$  del Mg y su derivada segunda (escalada por un factor). Las dos raíces de  $u_{2s}^{\text{HF}''}$  son puntos de inflexión y se corresponden a (1) el nodo radial y (2) el punto de retorno clásico en la función orbital. A primera vista, el nodo del orbital y la primera raíz de la derivada segunda parecen coincidir. Una inspección más cercana (ver recuadro) muestra que ambas funciones no se anulan exactamente en el mismo punto. Definiendo  $\Delta r$  como la distancia entre los nodos del orbital y de su derivada segunda, se encuentra una pequeña distancia  $\Delta r = 1 \times 10^{-3}$  a.u.. Inspeccionando una gran cantidad de átomos, se encuentra que este comportamiento es general, y existe siempre una gran proximidad entre los ceros de las funciones y de sus derivadas segundas. Esta característica hace suponer que la cercanía entre los nodos genuinos de los orbitales HF y las correspondientes raíces de su derivada segunda no es casual, y que los nodos genuinos en la teoría de Hartree–Fock podrían también ser puntos de inflexión.

Para indagar esta hipótesis, se diseña un experimento numérico que consiste en examinar el comportamiento del valor  $\Delta r$  resolviendo las ecuaciones de HF con diferentes órdenes de aproximación. La calidad de estos métodos se controla variando el orden de precisión de los algoritmos y la densidad de puntos de las grillas numéricas empleadas en los cálculos. La Fig. 1.12 muestra  $u_{2s}^{\text{HF}}$  de Mg (línea sólida) y su derivada segunda (línea discontinua) en las proximidades del nodo, implementando tres grados de aproximación distintos. Los cálculos menos precisos se muestran en la Fig. 1.12(a), donde se realiza una aproximación de primer orden y se usa una grilla numérica de 200 puntos (mínimo valor necesario para obtener convergencia), resultando en  $\Delta r = 8 \times 10^{-3}$  a.u.. Aumentando el número de puntos a 400, este valor se reduce a  $\Delta r = 4 \times 10^{-3}$  a.u., como se muestra en la Fig. 1.12(b). Por último, se incrementa el número de puntos a 1000 y se usa un algoritmo de Adams-Moulton de octavo orden [64]. La Fig. 1.12(c) muestra el mejor resultado obtenido, en el cual la distancia entre los ceros de la función y su derivada se reduce al valor  $\Delta r = 1 \times 10^{-3}$  a.u.. Se realizó un cálculo adicional usando el OPM, que se muestra en la Fig. 1.12(c) con una línea raya-punto. Como se observa, su segunda derivada  $u_{2s}^{\text{OPM}''}$  (línea punto-ray-

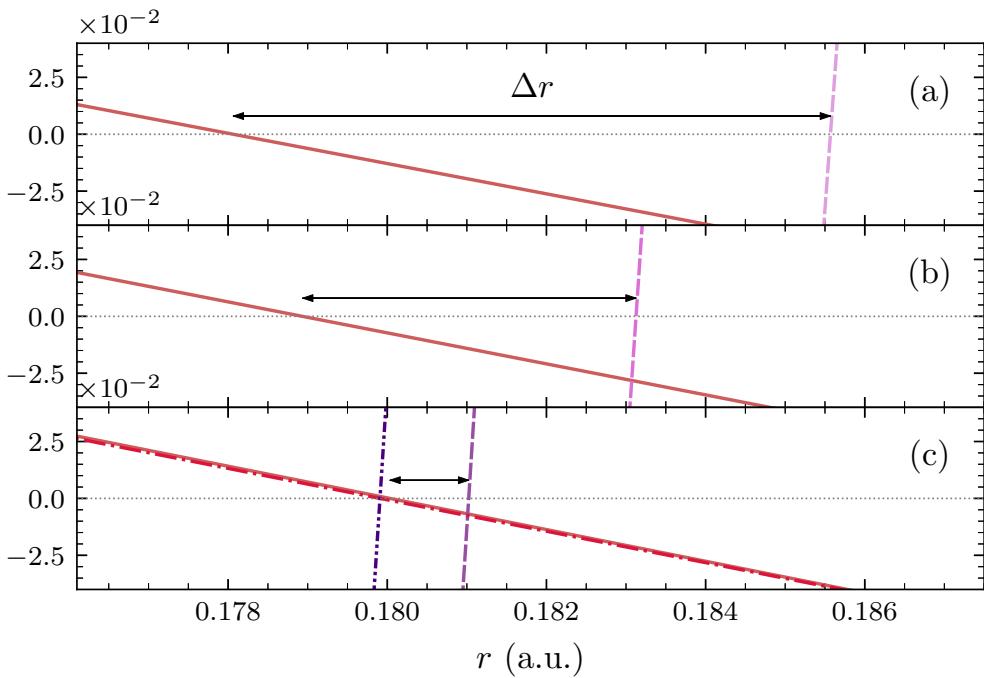


Figure 1.12: Dependencia de  $\Delta r$  con el orden de aproximación numérica, para el orbital  $2s$  del átomo de potasio. (a) Primer orden y 200 puntos, (b) 400 puntos; (c) octavo orden y 1000 puntos.

punto) es estrictamente cero en el nodo. Este resultado se debe a que el potencial OPM es local.

El presente experimento computacional sugiere que los nodos de los orbitales HF podrían ser también puntos de inflexión. Para probar efectivamente esta hipótesis, será necesario considerar algoritmos con órdenes de aproximación mayores. De confirmarse, la teoría de Hartree–Fock podría modificarse agregando una restricción adicional al procedimiento variacional autoconsistente, que imponga que los nodos sean además puntos de inflexión. El cumplimiento de esta restricción aseguraría la existencia de un potencial local, en principio, sin polos.

### 1.5.2 Decaimiento exponencial

Otro aspecto teórico que ha derivado en interesantes discusiones dentro de la comunidad se refiere a las condiciones de borde (1.4) que el DIM impone a los potenciales invertidos. Esta discusión ha llegado a hacerse pública en un comentario [83], donde se objeta la validez del método de inversión depurada por este motivo.

En el DIM, el potencial se asume de tipo Coulombiano, con una carga efectiva en el origen determinada únicamente por la carga del núcleo. A grandes distancias, se supone que todos los electrones apantanallan al núcleo, dejando como resultado una carga efectiva igual a 1. De esta forma, a grandes distancias, los potenciales están dados por

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_{nl}^{\text{DIM}}(r) = -\frac{1}{r}. \quad (1.15)$$

Los orbitales correspondientes tienen un decaimiento asintótico denominado en la literatura como “tipo Hartree” [84],

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u_{nl}^{\text{DIM}}(r) \propto \exp(-\sqrt{-2\varepsilon_{nl}^{\text{HF}}} r). \quad (1.16)$$

El término “tipo-Hartree” puede resultar confuso ya que la energía del orbital  $\varepsilon_{nl}^{\text{HF}}$  ha sido calculada considerando el término de intercambio.

En la teoría de HF, los orbitales tienen un comportamiento asintótico diferente, dictado por la energía del orbital molecular de mayor ocupación (HOMO)  $\varepsilon_{\text{HOMO}}^{\text{HF}}$  [85–87],

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u_{nl}^{\text{HF}}(r) \propto \exp(-\sqrt{-2\varepsilon_{\text{HOMO}}^{\text{HF}}} r). \quad (1.17)$$

Este comportamiento se debe al potencial *exacto* de Hartree–Fock [88], que está dado por

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_{nl}^{\text{HF}}(r) \approx -(\varepsilon_{\text{HOMO}}^{\text{HF}} - \varepsilon_{nl}^{\text{HF}}) + \frac{q_{nl}}{r}, \quad (1.18)$$

donde  $\varepsilon_{nl}$  son las energías orbitales de HF y  $q_{nl}$  es un coeficiente que depende del orbital y puede ser distinto de  $-1$ .

El comportamiento asintótico de los orbitales (1.17) y el potencial exacto (1.18) de Hartree–Fock se han demostrado rigurosamente. Sin embargo, muchos autores

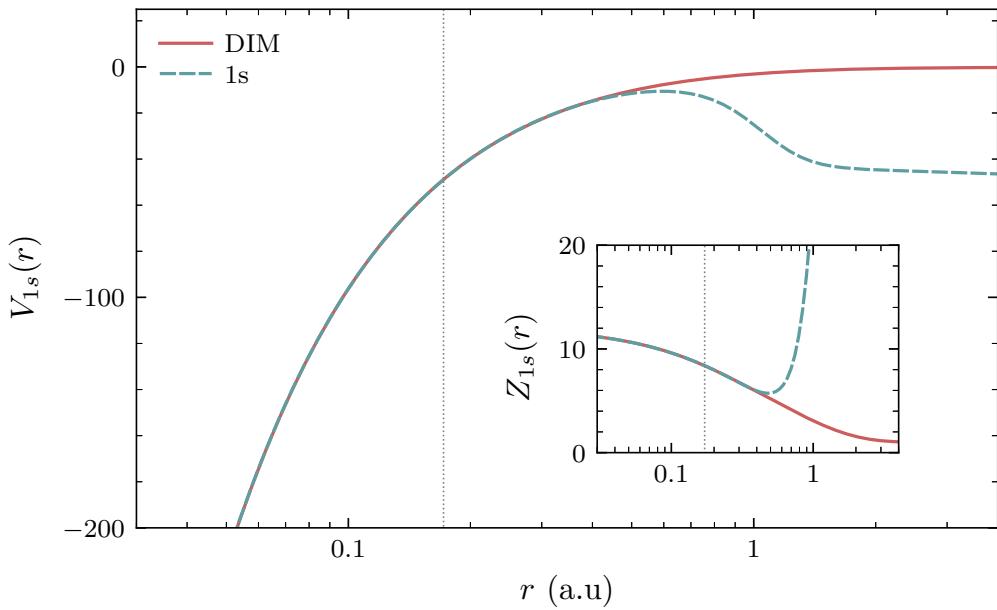


Figure 1.13: Comportamiento asintótico de los potenciales invertido HF (línea discontinua) y DIM (línea sólida) de orbital  $1s$  del átomo de Mg.

han puesto en tela de juicio su relevancia, interpelando si este comportamiento tiene un significado físico o si es sólo un artefacto del método de Hartree–Fock<sup>1</sup> [85]. Handler y Smith reconocieron estos cuestionamientos señalando que *la cuestión del comportamiento asintótico es de interés intrínseco de la teoría*<sup>1</sup> [86]. Weber y Parr estudiaron en profundidad este problema: limitaron los efectos del intercambio entre electrones a una “esfera de influencia” finita y asumieron que *el electrón que se extrae de un átomo es de alguna manera distingible por el hecho de la separación. De cierta forma, este electrón ve al ion como una carga positiva clásica si la distancia entre ellos es lo suficientemente grande y, por lo tanto, en este contexto, los efectos de intercambio pueden despreciarse*<sup>2</sup> [89].

A continuación, se presentan dos ejemplos que permiten ilustrar estos conceptos en forma concreta. Primeramente, en la Fig. 1.13 se muestran los potenciales  $V_{1s}^{\text{DIM}}$

---

<sup>1</sup>Traducción de la autora.

<sup>2</sup>Traducción de la autora.

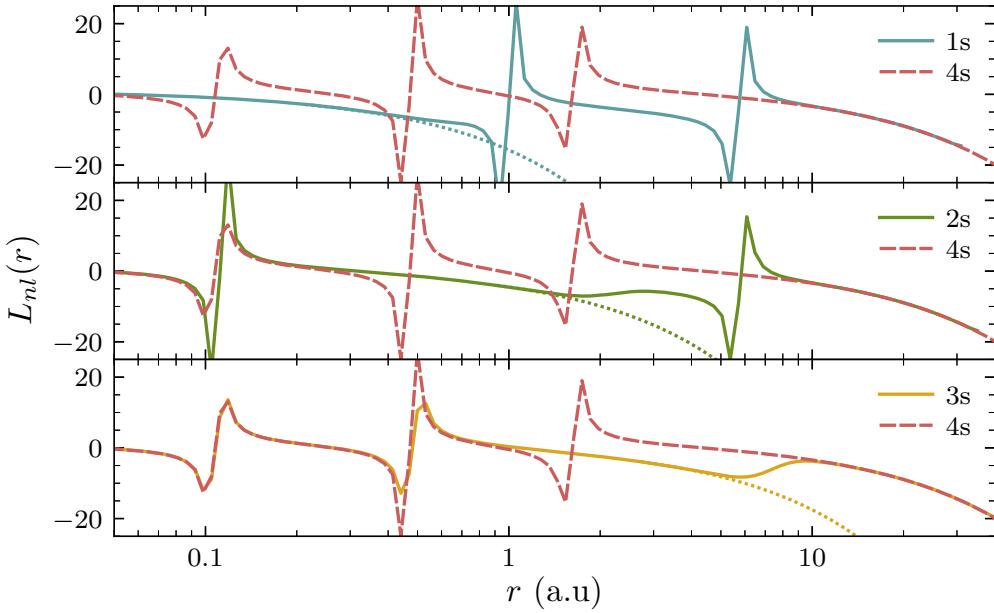


Figure 1.14: Comportamiento asintótico de los orbitales  $s$  de HF (líneas discontinuas y sólidas) y DIM (líneas punteadas) del átomo de K. La expresión  $L_{nl}$  corresponde a la Ec. (1.19).

y  $V_{1s}^{\text{HF}}$  del átomo de magnesio con líneas sólida y discontinua, respectivamente. El punto de retorno clásico del orbital  $1s$  se ilustra con una línea vertical punteada: a partir de allí, el orbital decae exponencialmente. En la región asintótica, el potencial invertido tiende a una constante, siguiendo la Ec. (1.18). Por ello, cuando los potenciales se reescriben en términos de cargas efectivas, estas últimas divergen (ver recuadro). Sin embargo, el potencial DIM tiene, por definición, una forma Coulombiana y la carga efectiva tiende a 1 a grandes distancias, siguiendo la Ec. (1.15).

En la región asintótica, la amplitud de los orbitales es minúscula y resulta conveniente examinar su comportamiento en detalle a través de la derivada logarítmica. Se define la función

$$L_{nl}(r) \equiv r \frac{d \log u_{nl}}{dr}, \quad (1.19)$$

que debería tener una forma lineal para funciones  $u_{nl}$  que decaen exponencialmente. Como segundo ejemplo, en la Fig. 1.14 se ilustra la derivada logarítmica de los

orbitales HF  $ns$  del átomo de potasio. Los orbitales HF se muestran con líneas sólidas (capas internas  $1s$ ,  $2s$  y  $3s$ ) y discontinuas (capa de valencia  $4s$ ). Los polos de las funciones  $L_{nl}(r)$  corresponden a los nodos de las funciones  $u_{nl}$ . La relación del número cuántico radial establece que los orbitales  $1s$  no tienen nodos, mientras que los orbitales  $2s$  tienen un único nodo. Sin embargo, en el caso de potasio, el orbital  $1s$  presenta dos polos, i.e., dos nodos espurios, en  $r \approx 0.99$  a.u. y  $5.68$  a.u.. Por otra parte, el orbital  $2s$  tiene un nodo espurio en  $5.78$  a.u.. Estos nodos se discuten en la siguiente sección.

A grandes distancias,  $r > 10$  a.u., todos los orbitales de K presentan el comportamiento de HF dado por la Ec. (1.17): los orbitales de las capas internas y el HOMO son indistinguibles. En la Fig. 1.14 se incluye, además, el comportamiento de los orbitales DIM  $1s$ ,  $2s$  y  $3s$  (líneas punteadas) en la región asintótica, que presentan el decaimiento exponencial “tipo Hartree”. Se puede observar que si bien la teoría de Hartree–Fock establece otro comportamiento asintótico, los orbitales comparten el mismo tipo de decaimiento exponencial 1.16 en un vasto rango espacial. En este caso, estos rangos se extienden desde el punto de retorno hasta distancias  $r \approx 0.4$ ,  $1.5$ , y  $5$  a.u., para los orbitales  $1s$ ,  $2s$  y  $3s$ , respectivamente. Se señala estos valores, ya que entre el origen y esos puntos se concentra más del 97% de la densidad de estos orbitales. Por lo tanto, el comportamiento físico más importante de los orbitales en la región externa está dictada por la expresión de “tipo Hartree”, en lugar del comportamiento exacto de la teoría de Hartree–Fock. Esta es quizás la razón por la que Weber, Handy y Parr [90] sugirieron el comportamiento de largo alcance dado por (1.16), que produce resultados más precisos que los obtenidos por la teoría formal de HF. Casida y Chong [84] también llegaron a las mismas conclusiones basándose en experimentos de ionización electrónica.

La discusión sobre cuál condición asintótica resulta más apropiada, todavía no está saldada. La definición de las condiciones de borde que se imponen en el DIM concuerdan con Weber, Handy y Parr, que sugieren que la condición de borde dada por la Ec. (1.15) es preferible y produce resultados más precisos que los que se obtienen utilizando la teoría formal de Hartree–Fock.

### 1.5.3 Nodos espurios

Las implicancias de asumir el potencial exacto de HF a grandes distancias tiene efectos inesperados en los orbitales radiales: surgen oscilaciones espurias en la región asintótica. Hay escasas referencias en la teoría de Hartree–Fock sobre la existencia de los nodos espurios. Por ejemplo, Fischer [63] (discípula de Hartree y autora del código computacional HF más utilizado de la física atómica) los menciona brevemente, aunque sin proporcionar detalles posteriores.

La existencia de los nodos espurios en los orbitales HF no se debe a problemas numéricos sino que es inherente al método. Lo hemos comprobado calculando orbitales con diferentes métodos y programas computacionales. En todos los cálculos realizados con HF y NRHF, se encontraron los mismos nodos espurios exactamente en los mismos puntos. Incluso coinciden con los escasos reportes que se encuentran en la literatura, empleando otros métodos para resolver las ecuaciones de HF. En general, en los cálculos que utilizan técnicas espectrales no sólo aparecen estos nodos espurios a grandes distancias, sino que se agregan otros nodos adicionales. En estas regiones, las amplitudes de los orbitales son despreciables. Dado que la teoría de Hartree–Fock se basa en el principio variacional, el comportamiento asintótico de los orbitales tiene un efecto insignificante en los valores medios, particularmente, de las energías. Por lo tanto, los nodos espurios no tienen consecuencias prácticas y pueden ser ignorados, sin consecuencias notorias. Sin embargo, en el esquema de inversión, el ancho y la amplitud de los nodos espurios afectan significativamente las regiones más internas de la carga invertida. Por ejemplo, la inversión del nodo espurio del orbital  $2s$  del átomo de potasio ubicado en  $r \approx 5.78$  a.u., que se muestra en el recuadro de la Fig. 1.2(a), afecta a la carga de manera tal que esta empieza a diverger a partir  $r \approx 1$  a.u., aún cuando la amplitud del orbital no es lo suficientemente pequeña.

Quizás el cuestionamiento más importante al DIM está dado por el hecho que el método adopta el comportamiento “tipo Hartree” en lugar del comportamiento asintótico que dicta la teoría de Hartree–Fock. El trabajo de Weber *et al.* [90] plantea una importante conjectura al respecto. Los autores teorizaron que todos los nodos espurios desaparecerían si los orbitales tuvieran un comportamiento asintótico “tipo Hartree”, en lugar del límite exacto (1.17). La condición de borde asintótica del DIM

sostiene esta hipótesis, por lo tanto, los orbitales DIM no presentan nodos espurios.

---

Las discusiones de esta Sección se pueden resumir en las siguientes afirmaciones:

- La existencia de un potencial local de Hartree–Fock es cuestionable ya que la densidad de HF no es  $v$ -representable.
- La hipótesis de que los nodos de los orbitales y las raíces correspondientes de su derivada segunda deben coincidir aseguraría, en principio, la existencia de un potencial local sin nodos.
- El límite asintótico correcto que deben seguir las funciones radiales orbitales es todavía objeto de discusión.
- La existencia de los nodos espurios se debe al término de intercambio electrónico que sobrevive a grandes distancias, y dicta el comportamiento del potencial exacto en la teoría de HF.
- Los orbitales DIM cumplen las condiciones asintóticas de “tipo Hartree” y no presentan nodos espurios, los cuales son intrínsecos a la teoría de HF.
- A diferencia del método HF, el límite asintótico del potencial DIM permite representar el apantallamiento electrónico en forma correcta.

Con estos argumentos, se puede justificar la utilización de las condiciones de borde del potencial, y el comportamiento “tipo Hartree” de los orbitales, asumidas en el DIM. Además, el método asegura potenciales locales, que reproducen las soluciones HF en forma precisa y se pueden utilizar para describir procesos colisionales simples, lo que constituye el objetivo principal de este capítulo.

# Chapter 2

## Ionización de moléculas biológicas: modelo estequiométrico

### 2.1 Introducción

El interés sobre el estudio de la ionización de moléculas biológicas por el impacto de iones de carga múltiple ha crecido significativamente en ciencias del ambiente [93, 94] y medicina [91, 92]. En particular, debido a su aplicación en terapias contra el cáncer, y porque constituye el principal mecanismo de daño celular.

El estudio de blancos complejos, tales como las nucleobases, representa un gran desafío desde el punto de vista teórico. A lo largo de las últimas décadas, se ha propuesto una amplia variedad de aproximaciones teóricas con el fin de calcular la ionización de estos sistemas. Por ejemplo, el método de trayectorias clásicas Monte Carlo, en combinación con el criterio de sobrebarreira clásica, fue utilizado para estudiar la ionización por impacto de protones y partículas  $\alpha$  en agua y bases del ADN y ARN [95, 96]. En el marco de la teoría cuántica, es común la utilización de la primera aproximación de Born (FBA). Este método perturbativo proporciona excelentes resultados a altas energías. En esta región, las secciones eficaces se comportan con una dependencia de  $Z^2$ , donde  $Z$  es la carga del proyectil incidente. El problema de este método reside en que el daño causado por la ionización está

concentrado en los alrededores del pico de Bragg –a energías de unos cientos de keV/amu–, donde la aproximación no es del todo apropiada.

Una de las grandes dificultades del modelado de la ionización de moléculas biológicas está dada por la descripción de la estructura del blanco utilizando métodos de primeros principios. Las primeras aproximaciones a las funciones de onda de nucleobases de ADN y ARN se obtuvieron implementando los métodos de Hartree–Fock (HF), con geometría optimizada y expansión de un centro [97], y de omisión completa de superposición diferencial [98]. En este último trabajo, la hipótesis principal se basa en el modelo de átomo independiente (IAM), donde las secciones eficaces moleculares se obtienen mediante la combinación lineal de secciones eficaces atómicas con factores de peso moleculares.

Las limitaciones de los métodos perturbativos de primer orden se superan considerando aproximaciones con correcciones de mayor orden. Por ejemplo, el trabajo de Galassi *et al.* [99] modela con éxito la ionización de moléculas simples por impacto de protones utilizando el método de onda continua distorsionada con estado inicial de Eikonal (CDW-EIS) [100–102]. Esta aproximación constituye una de las teorías más exitosas para calcular procesos de ionización a energías intermedias y altas [101–103]. La misma metodología fue usada para modelar la ionización de nucleobases de ADN debido al impacto de protones [104] y de uracilo por iones de carbono, oxígeno y flúor [105–107]. Recientemente, Lüdde *et al.* [108–111] propusieron un modelo, también basado en el IAM, que combina secciones eficaces atómicas con correcciones geométricas de apantallamiento. En este caso, las secciones eficaces atómicas se obtienen utilizando la teoría del functional densidad dependiente del tiempo.

En este capítulo, el proceso colisional se calcula mediante el método CDW-EIS <sup>1</sup>, mientras que para modelar los blancos se diseñan distintos modelos estequiométricos. Como resultados de estos cálculos, se postulan leyes de escala que permiten expresar las secciones eficaces de ionización molecular en forma independiente del (1) proyectil, del (2) blanco y del (3) sistema colisional, en un amplio rango de energías del proyectil incidente.

---

<sup>1</sup>Por simplicidad, la aproximación CDW-EIS será referida como CDW.

## 2.2 Ionización de átomos constituyentes

En este trabajo, el modelo usado para describir la ionización de sistemas moleculares asume que las moléculas están compuestas por átomos aislados e independientes. Por ello, en primer lugar, se examina la ionización de los sistemas atómicos que componen los blancos biológicos de interés. La sección eficaz de ionización  $\sigma_\alpha$  del átomo  $\alpha$  se obtiene mediante la aproximación del método CDW en combinación con el método de inversión depurada (DIM). Como se explicó en el Capítulo 1, el DIM permite obtener potenciales efectivos. Con ellos se resuelven las ecuaciones de Schrödinger correspondientes y se obtienen las funciones de onda radiales de los estados inicial (ligado) y final (continuo). Por una cuestión de consistencia con los programas colisionales utilizados, los estados del blanco antes y después de la colisión se calculan introduciendo los potenciales DIM como entrada en el código RADIALF, desarrollado por Salvat y colaboradores [112].

La mayor parte de las moléculas orgánicas contienen átomos de hidrógeno, carbono, nitrógeno y oxígeno. Así, las colisiones que se estudian en esta sección están compuestas por estos cuatro blancos atómicos y los proyectiles: antiprotones  $\bar{p}$ ,  $H^+$ ,  $He^{2+}$ ,  $Be^{4+}$ ,  $C^{6+}$ , y  $O^{8+}$ . Las secciones eficaces totales de ionización CDW-DIM de los 24 sistemas blanco–proyectil resultantes se muestran en la Fig. 2.1. A lo largo de este capítulo se usa el mismo color de línea para indicar la carga del proyectil en todas las figuras que muestran resultados de ionización por impacto de iones de carga múltiple: discontinua–roja, sólida–roja, azul, magenta, oliva y naranja para antiprotones,  $H^+$ ,  $He^{2+}$ ,  $Be^{4+}$ ,  $C^{6+}$ , y  $O^{8+}$ , respectivamente. En el caso de los datos experimentales, se usan símbolos de los mismos colores para denotar la carga del ion incidente correspondiente y símbolos negros para electrones. En la primera aproximación de Born, la sección eficaz de ionización es proporcional al cuadrado de la carga del ion incidente, es decir  $Z^2$ . Como puede apreciarse en la figura, este comportamiento sólo es válido a altas energías (i.e.  $E > 5$  MeV/amu). La región energética de validez del método CDW se extiende desde 0.1 hasta 10 MeV/amu. Para los proyectiles con cargas más altas, el mínimo valor de energía en el cual la aproximación tiene validez aumenta hasta 400 keV. Los valores teóricos CDW se comparan con secciones eficaces experimentales disponibles en la literatura, tales como la ionización por impacto de

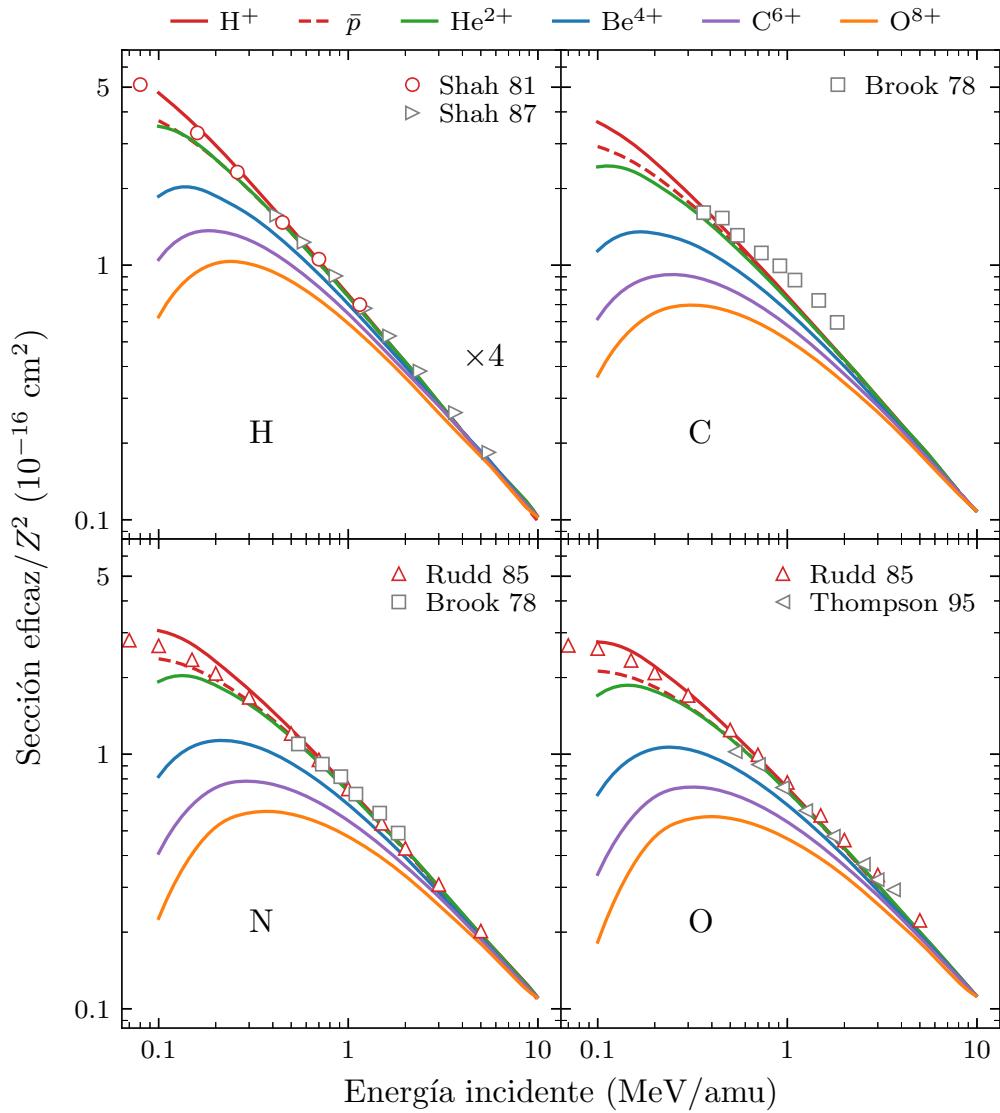


Figure 2.1: Sección eficaz total de ionización reducida  $\sigma_\alpha/Z^2$  de cuatro blancos atómicos relevantes. Curvas: cálculos teóricos CDW. Símbolos: datos experimentales de  $H^+$  en  $H$  [113],  $N$  [79] y  $O$  [79];  $e^-$  en  $H$  [114],  $C$  [81],  $N$  [81] y  $O$  [115] con conversión de equivalocidad.

$H^+$  en H [113], N [79] y O [79]. Para ampliar la comparación, se incluyen mediciones de ionización por impacto de electrones en H [114], C [81], N [81] y O [115], para valores superiores a 300 eV. La teoría supone que las ionizaciones por impacto de  $H^+$  y  $e^-$  convergen para altas energías del proyectil. En la presente investigación se realizaron otros cálculos similares (no se muestran aquí), corroborando que la FBA provee resultados confiables para valores de energía mayores a unos cuantos MeV/amu. Los resultados de ionización CDW de cada capa de estos sistemas colisionales se pueden hallar en la Ref. [116]. Detalles sobre el cálculo se encuentran en la Ref. [103].

En un medio biológico dado, el proceso de ionización es el mecanismo que deposita la mayor cantidad de energía primaria en el sistema. Sin embargo, se conoce que los electrones residuales de la ionización son una fuente significativa de daño biológico local [117]. En efecto, los electrones secundarios son incluidos en simulaciones de radiodosimetría [118–120], y por lo tanto su comportamiento requiere especial atención. A continuación, se examinan distribuciones energéticas y angulares medias de los electrones eyectados, calculadas con el método CDW.

### 2.2.1 Distribución energética de electrones

La sección eficaz de ionización diferencial en función de la energía del electrón eyectado  $E$  de la capa  $nl$  del átomo  $\alpha$  se puede considerar como una función de distribución simple [121]. Así, siguiendo a Abril y colaboradores [122], se define el valor medio de la energía de los electrones ionizados como  $\bar{E}_\alpha$ ,

$$\bar{E}_\alpha = \frac{\langle E_\alpha \rangle}{\sigma_\alpha} = \frac{1}{\sigma_\alpha} \sum_{nl} \int \frac{\partial \sigma_{\alpha,nl}}{\partial E} E dE, \quad (2.1)$$

$$\sigma_\alpha = \sum_{nl} \int \frac{\partial \sigma_{\alpha,nl}}{\partial E} dE. \quad (2.2)$$

donde  $\Sigma_{nl}$  es la suma de las contribuciones de cada capa del elemento  $\alpha$ .

Las energías medias de los electrones emitidos  $\bar{E}_\alpha$  de H, C, N y O por impacto de  $\bar{p}$ ,  $H^+$ ,  $He^{2+}$ ,  $Be^{4+}$ ,  $C^{6+}$ , y  $O^{8+}$  se muestran en la Fig. 2.2. Los valores CDW de  $\bar{E}_\alpha$  de los

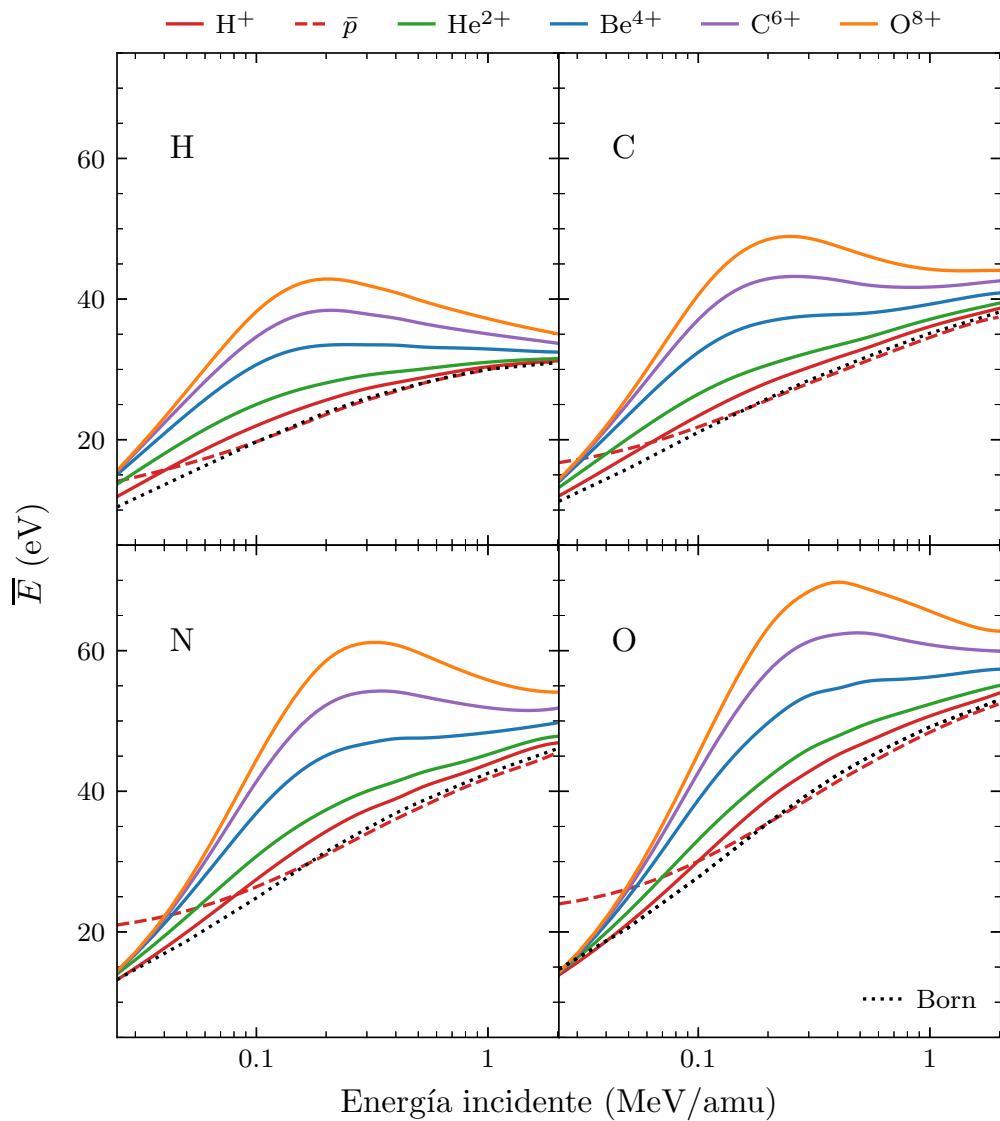


Figure 2.2: Distribución energética media de electrones emitidos por la ionización debido al impacto de iones de carga múltiple dada por la Ec. (2.1). Curvas: cálculos teóricos FBA (punteada) y CDW (sólidas y discontinua).

electrones emitidos están en el rango de energía de 10 a 70 eV para todos los blancos atómicos. Estos resultados concuerdan con otros modelos teóricos [121]. Como se puede observar en la figura, el valor de energía media es sensible a la carga del proyectil  $Z$ , que puede duplicar los resultados de protón en la región intermedia, i.e., 100–400 keV/amu. El efecto observado puede atribuirse a la reducción en la emisión de electrones de baja energía por los iones de carga múltiple. Este comportamiento no aparece en la primera aproximación de Born, donde la ley de escala  $Z^2$  cancela la dependencia con  $Z$  de la Ec. (2.1). A altas energías,  $\bar{E}_\alpha$  tiende a un valor universal para todos los iones, como puede verse en la Fig. 2.2.

### 2.2.2 Distribución angular de electrones

Como se estableció previamente, la emisión de electrones secundarios contribuye al daño total. Por lo tanto, no sólo es esencial conocer la distribución de energía de los electrones eyectados, sino también la dirección en la que estos son emitidos. Una vez más, se puede considerar que la sección eficaz diferencial de ionización en función del ángulo sólido de eyección del electrón  $\Omega$  puede expresarse como una función de distribución. Así, el ángulo medio de emisión  $\bar{\theta}_\alpha$  se define como

$$\bar{\theta}_\alpha = \frac{\langle \theta_\alpha \rangle}{\sigma_\alpha} = \frac{1}{\sigma_\alpha} \sum_{nl} \int \frac{\partial \sigma_{\alpha,nl}}{\partial \Omega} \theta d\Omega, \quad (2.3)$$

$$\sigma_\alpha = \sum_{nl} \int \frac{\partial \sigma_{\alpha,nl}}{\partial \Omega} d\Omega. \quad (2.4)$$

Los ángulos medios de emisión electrónica  $\bar{\theta}_\alpha$  de los cuatro átomos y seis iones estudiados en esta Sección se muestran en la Fig. 2.3. Se puede observar una dependencia significativa de  $\bar{\theta}_\alpha$  con  $Z$  para todos los sistemas colisionales. Una vez más, este efecto no se observa en la implementación de la FBA (línea punteada), ya que sus resultados no dependen del valor de  $Z$ .

En la emisión de electrones a bajas energías, la dispersión angular es casi isotrópica [123]. Un valor típico para el ángulo de eyección considerado en la literatura es  $\bar{\theta}_\alpha \sim 70^\circ$  [121], el cual resulta bastante certero en el rango de validez de la FBA para cualquier blanco.

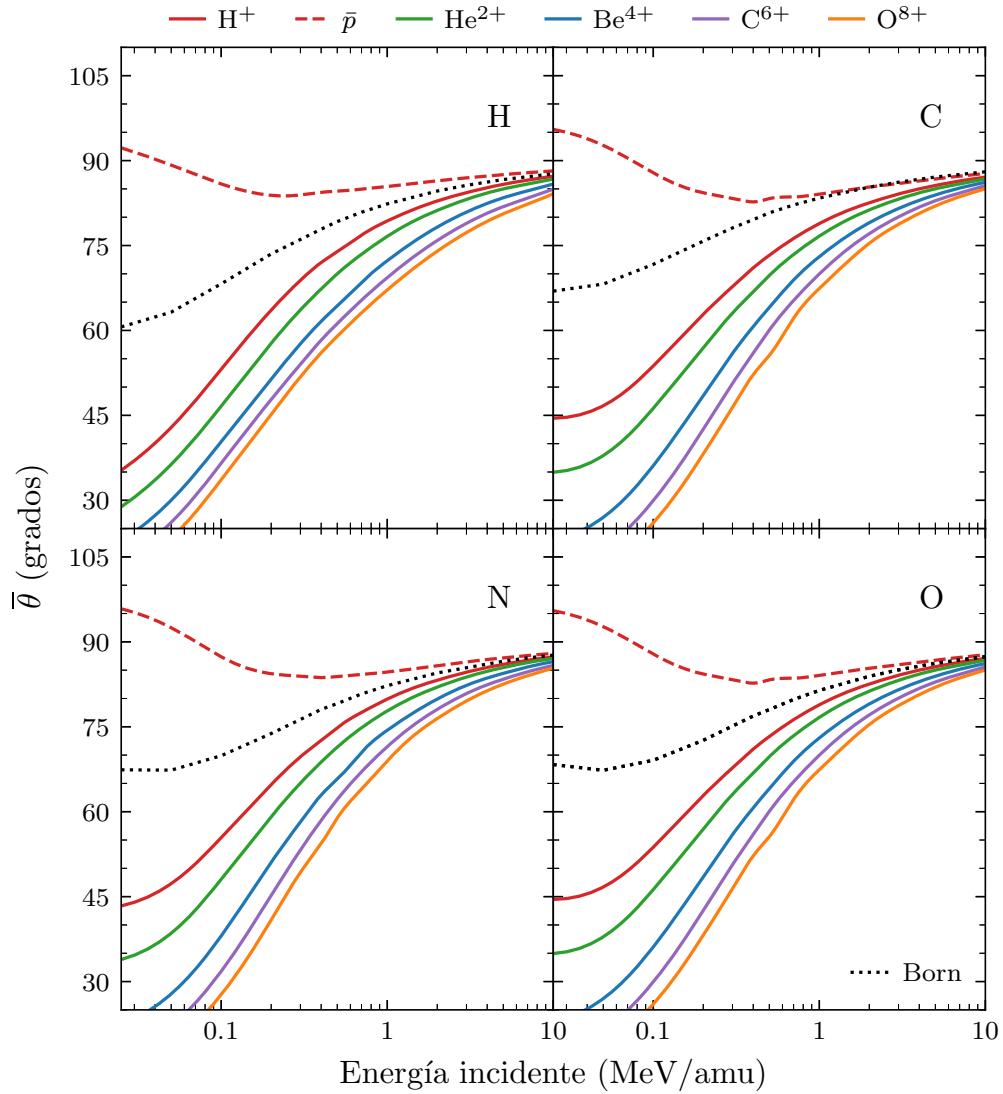


Figure 2.3: Distribución angular media de electrones emitidos por la ionización debido al impacto de iones de carga múltiple dada por Ec. (2.3). Curvas: cálculos teóricos FBA (punteada) y CDW (sólidas y discontinua).

Sin embargo, en el marco de la aproximación de onda distorsionada,  $\bar{\theta}_\alpha$  disminuye sustancialmente con  $Z$  en la región de energía intermedia. Como se observa en la Fig. 2.3, cuanto mayor es la carga  $Z$ ,  $\bar{\theta}$  es menor y el electrón es emitido hacia adelante. Por supuesto, este efecto es más notorio en el rango de energías intermedias que a altas energías.

Para ilustrar esta fenómeno, consideremos el impacto de  $C^{6+}$  con una energía de 500 keV sobre oxígeno. En la primera aproximación de Born, la teoría estima emisión de electrones con energías medias de 46.7 eV y ángulos medios de  $78^\circ$ . En cambio, en la aproximación CDW, los electrones eyectados tienen energías medias de 55.7 eV y ángulos de emisión iguales a  $60^\circ$ . Estos resultados sugieren una penetración más profunda de los electrones secundarios que la FBA, con una orientación más cercana a la dirección del ion. La corrección de la dirección de emisión se puede atribuir al efecto de captura del continuo, incluido en la CDW.

La Fig. 2.3 también proporciona una descripción ilustrativa del comportamiento de los antiprotones: el proyectil repele a los electrones a bajas energías, produciendo un ángulo de emisión medio  $\bar{\theta}_\alpha \geq 90^\circ$  (emisión hacia atrás). Nótese la diferencia en el ángulo de emisión por impacto de protones y antiprotones dada por la CDW, con respecto a la primera aproximación de Born; este fenómeno constituye un efecto Barkas angular [124].

## 2.3 El modelo estequiométrico

El modelo estequiométrico simple (SSM) que se propone para calcular secciones eficaces moleculares totales de ionización está basado en la aproximación de átomo independiente, también llamada regla aditiva de Bragg. Este modelo supone que los átomos que componen una molécula  $M$  interactúan con el proyectil incidente pero no entre sí. Así, si la molécula  $M$  está compuesta por  $n_\alpha$  átomos del elemento  $\alpha$ , el modelo estequiométrico aproxima la sección eficaz total de ionización de la molécula  $\sigma_M$  como la suma de secciones eficaces totales de ionización de los átomos aislados

CH	CHNO	ADN
CH <sub>4</sub> (metano)	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N (piridina)	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> (adenina)
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (acetileno)	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (pirimidina)	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O (citosina)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (eteno)	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N (dimetilamina)	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O (guanina)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (etano)	CH <sub>5</sub> N (monometilamina)	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (timina)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (benceno)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O (THF)	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (uracilo)
		H <sub>2</sub> O (agua)

Tabla 2.1: Blancos moleculares de interés examinados en el presente trabajo y clasificados en tres familias.

$\sigma_\alpha$  ponderada por  $n_\alpha$ ,

$$\sigma_M = \sum_\alpha n_\alpha \sigma_\alpha. \quad (2.5)$$

Los blancos moleculares que se examinan a lo largo de este capítulo se clasifican en tres familias: CH, CHNO, y ADN, como se muestra en la Tabla 2.1.

En la Fig. 2.4 se reportan las secciones eficaces de ionización totales reducidas con la carga del ion incidente,  $\sigma_M/Z^2$ , de las nucleobases del ADN –adenina, citosina, guanina y timina– debido al impacto de iones de carga múltiple, que se obtienen empleando la aproximación SSM y el método CDW. Para adenina, los cálculos teóricos tienen un excelente acuerdo con los datos experimentales disponibles para el impacto de protones [125]. Los cálculos del modelo SSM–CDW coinciden con las mediciones de C<sup>4+</sup> [126] sobre adenina, dentro del margen de error. Si bien estos datos son preliminares (publicados recientemente en la Ref. [126]), la comparación es alentadora en cuanto a la respuesta del modelo para la ionización por proyectiles de carga múltiple. En cambio, los resultados teóricos de ionización de adenina debido a C<sup>6+</sup> discrepan con el valor experimental disponible [127] en un factor 2. Este desacuerdo es intrigante ya que la medición se encuentra en el rango de altas energías, donde aún la FBA modela muy bien a los experimentos.

No se han encontrado en la bibliografía datos experimentales de ionización por impacto de iones de carga múltiple para el resto de las nucleobases de ADN. En la Fig. 2.4 se incluyen mediciones de ionización por impacto de electrones [128], con la correspondiente conversión de equivelocidad, para energías incidentes superiores

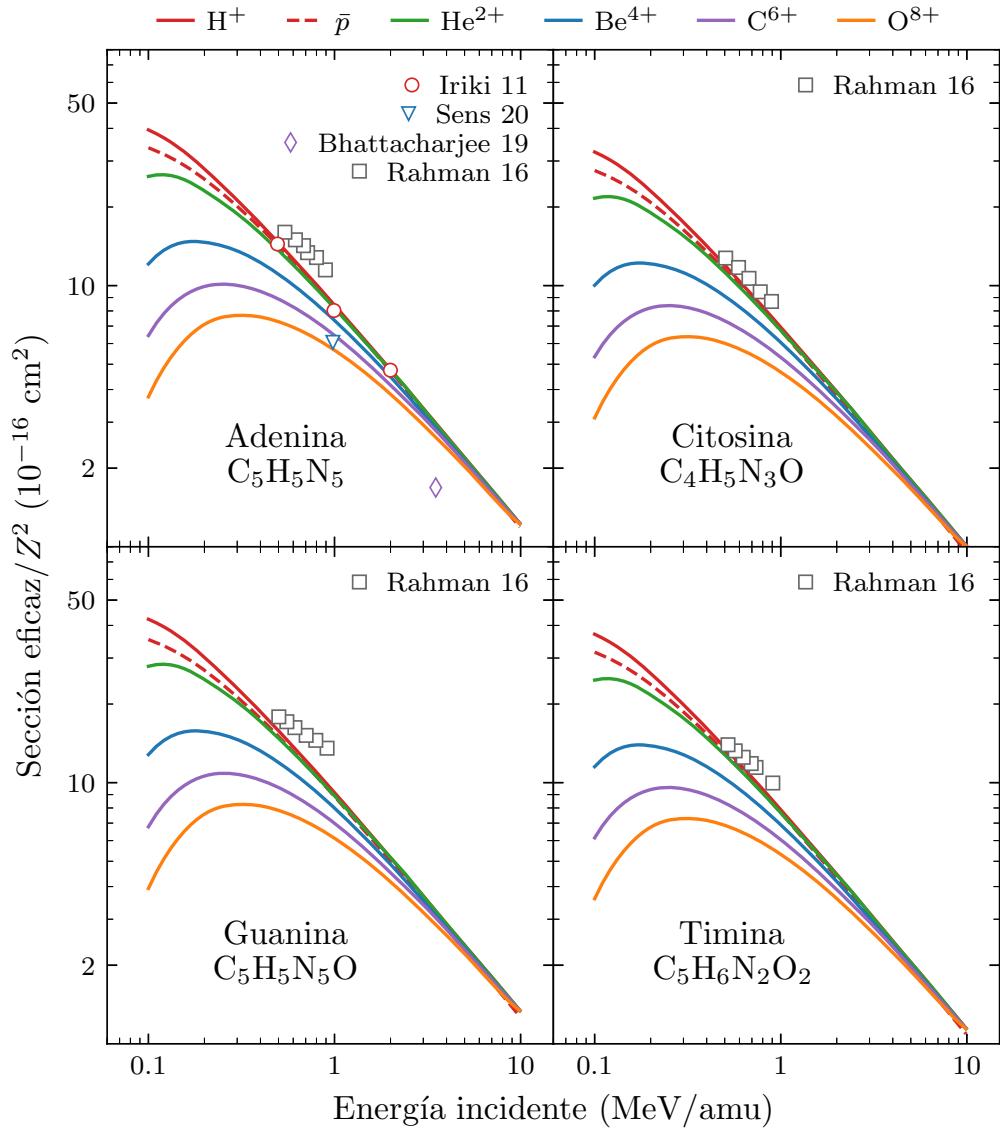


Figure 2.4: Sección eficaz total de ionización reducida  $\sigma_M/Z^2$  como una función de la energía de impacto del ion. Curvas: cálculos teóricos SSM–CDW. Símbolos: datos experimentales de impacto de protón [125], C<sup>4+</sup> [126], C<sup>6+</sup> [127], y e<sup>-</sup> [128] con conversión de equivelocidad.

a 300 eV. Los cálculos SSM–CDW producen resultados por debajo de los valores experimentales. Sin embargo, estos concuerdan muy bien con otros modelos teóricos [129, 130]. Más aún, cálculos recientes de Zein y colaboradores [131], que emplean el modelo de encuentro binario de Bethe, sostienen esta tendencia.

Las secciones eficaces de ionización total reducidas  $\sigma_M/Z^2$  para uracilo, pirimidina, THF y agua se muestran en la Fig. 2.5. En uracilo, los resultados SSM–CDW tienen buen acuerdo con las mediciones experimentales de ionización por impacto de protones de Itoh *et al.* [132]. Sin embargo, para el mismo blanco, los resultados teóricos difieren en un factor 2 de las mediciones experimentales de Agnihotri *et al.* [106, 107] para el impacto de iones de carga múltiple. No obstante, cabe señalar que los valores teóricos coinciden con los cálculos de Champion, Rivarola y colaboradores [105, 106]. Los cálculos de Sarkadi [133], que emplean el método de trayectorias clásicas Monte Carlo, también resultan en amplitudes mayores a estos valores experimentales. En la figura se incluye una reciente medición experimental preliminar de Sens *et al.* [126] para la ionización en uracilo debido al impacto de  $C^{4+}$ , que coincide con la teoría. Si bien los resultados son preliminares, estas discrepancias podrían indicar algún problema con los valores experimentales de Agnihotri y colaboradores.

Para la ionización de pirimidina, los cálculos teóricos se comparan con los datos experimentales de ionización por impacto de protones de Wolff *et al.* [134] y por impacto de electrones [135]. El modelo SSM–CDW concuerda con las mediciones de electrones incidentes a energías superiores a 500 keV. Sin embargo, los cálculos sobreestiman significativamente las valores experimentales de protones. Para la molécula de THF, se encuentran disponibles una mayor cantidad de resultados experimentales de ionización por impacto de  $H^+$  [136] y de  $e^-$  [135, 137, 138]. Los resultados que se obtienen de la combinación del SSM y las secciones eficaces atómicas CDW muestran un buen acuerdo general con estas mediciones.

En el caso de la molécula de agua, los datos experimentales son más abundantes que para el resto de los blancos. Las curvas teóricas coinciden con estos valores [139–145] para todos los iones de carga múltiple examinados aquí a excepción de  $C^{6+}$  [146, 147], donde la teoría sobreestima la ionización en un factor 2 en el rango de altas energías. Estas discrepancias podrían suponer fallas en el experimento. A diferencia

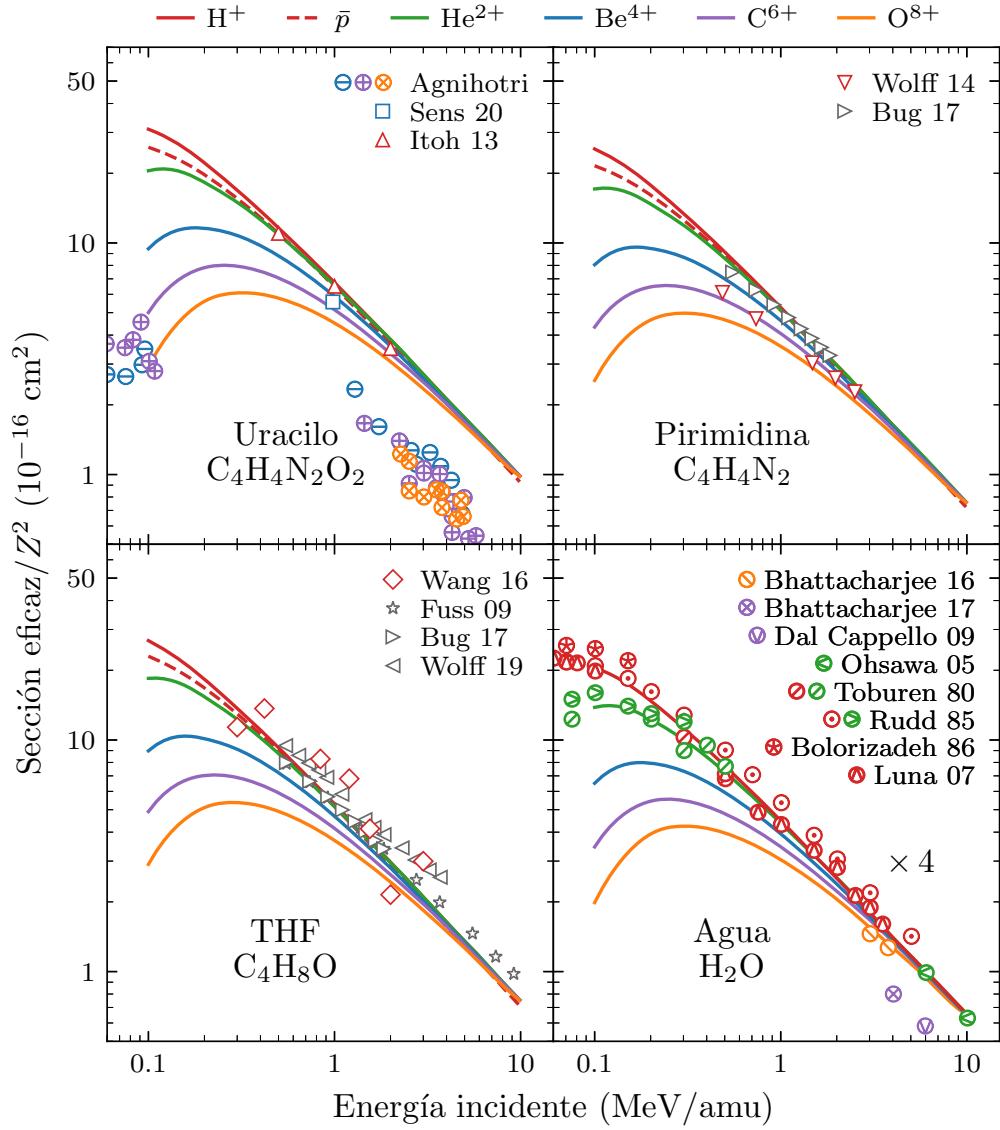


Figure 2.5: Sección eficaz total de ionización reducida  $\sigma_M/Z^2$  como una función de la energía de impacto del ion. Curvas: cálculos teóricos SSM–CDW. Símbolos: datos experimentales de impacto de protón en uracilo [132], pirimidina [134], THF [136] y agua [139–142]. Impacto de  $\text{C}^{4+}$  [126] y  $\text{C}^{4+}$ ,  $\text{C}^{6+}$ ,  $\text{O}^{6+}$ ,  $\text{F}^{6+}$ ,  $\text{O}^{8+}$ , y  $\text{F}^{8+}$  en uracilo [106, 107]. Ionización de agua por impacto de  $\text{He}^{2+}$  [142–144],  $\text{C}^{6+}$  [146, 147] y  $\text{O}^{8+}$  [145]. Impacto de  $e^-$  [135, 137, 138] con conversión de equivelocidad.

de las nucleobases, pirimidina y THF, la estequiometría del agua es más simple. Observamos que nuestro modelo responde bien incluso para calcular la ionización de moléculas simples debido a la incidencia de iones pesados, tal como es el caso de O<sup>6+</sup>.

## 2.4 Reglas de escala

### 2.4.1 Escala con electrones activos del blanco

#### 2.4.1.a Regla de Toburen

Toburen y colaboradores [148, 149] propusieron el primer modelo fenomenológico completo y simple para la eyeción de electrones de moléculas complejas. Los autores encontraron conveniente escalar la sección eficaz de ionización experimental en términos del número  $n_e$  de electrones ligados débilmente, también llamados activos. En general,  $n_e$  está dado por la cantidad de electrones en la capa de valencia. Así, por ejemplo, para C, N y O, este valor es igual al número total de electrones del átomo menos el número de electrones en la capa K.

Siguiendo a Toburen *et al.*, se define la sección eficaz de ionización reducida por el número de electrones débilmente ligado  $\sigma_e$  para la molécula  $M$  como

$$\sigma_e \equiv \frac{\sigma_M}{n_e}, \quad (2.6)$$

donde  $n_e$  es el número total de electrones activos en el proceso colisional,

$$n_e = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \nu_{\alpha}, \quad (2.7)$$

tal que  $n_{\alpha}$  el número de átomos  $\alpha$  que componen la molécula y  $\nu_{\alpha}$  el número de electrones débilmente ligado en cada átomo  $\alpha$ . Los números que asigna Toburen

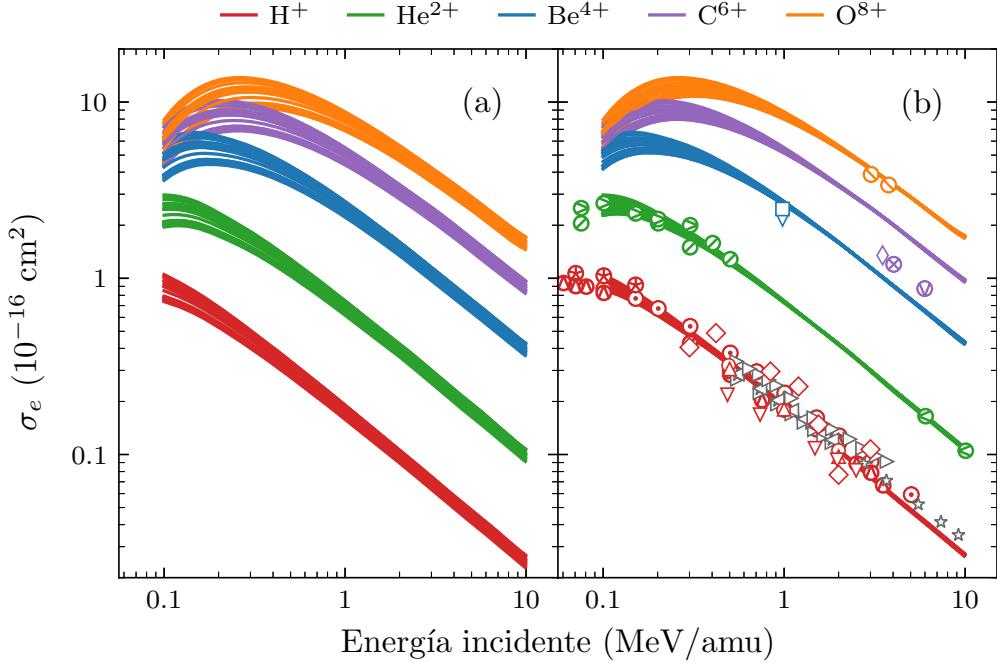


Figure 2.6: Sección eficaz de ionización molecular reducida con el número de electrones débilmente ligados usando (a) los números de Toburen  $\nu_\alpha^T$ , y (b) los números efectivos  $\nu'_\alpha$  propuestos para las moléculas enlistadas en la Tabla 2.1. Símbolos: datos experimentales de las Figs. 2.4 y 2.5.

para los blancos atómicos considerados en este trabajo están dados por

$$\nu_\alpha^T = \begin{cases} 1, & \text{para H,} \\ 4, & \text{para C,} \\ 5, & \text{para N,} \\ 6, & \text{para O.} \end{cases} \quad (2.8)$$

La regla de Toburen se puede enunciar diciendo que  $\sigma_e$  es un parámetro universal, que depende únicamente de la velocidad y naturaleza del ion incidente. Esta regla es aplicable en la región de 0.25 a 5 MeV/amu. A muy altas energías, la probabilidad de ionizar electrones de la capa K es relevante y el número total de electrones activos será, por consiguiente, diferente. Una dependencia similar con el número

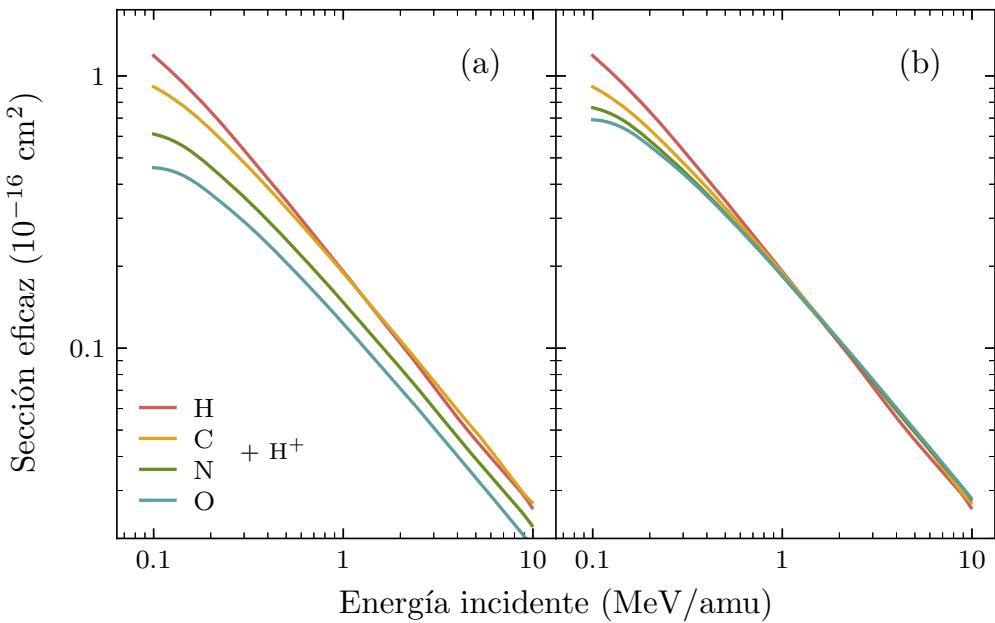


Figure 2.7: Sección eficaz de ionización atómica por impacto de  $\text{H}^+$  reducida con el número de electrones débilmente ligados usando (a) los números de Toburen  $\nu_\alpha^T$ , y (b) los números efectivos  $\nu'_\alpha$ .

de electrones débilmente ligados fue enunciada por Itoh y colaboradores [132] para el impacto de protones sobre uracilo y adenina.

Para comprobar la validez de la ley de escala de Toburen, las secciones eficaces SSM–CDW son divididas por el número de electrones activos de Toburen, dando lugar a las secciones eficaces reducidas  $\sigma_e^T$ , para los blancos moleculares que se enlistan en la Tabla 2.1. Los resultados de esta aproximación se muestran en la Fig. 2.6(a) en función de la energía de impacto, para diferentes proyectiles de carga múltiple. La figura verifica que la regla de Toburen se cumple a altas energías. Sin embargo, dado que la banda de resultados es muy ancha, no se puede considerar a su desempeño como satisfactorio.

### 2.4.1.b Números efectivos

Para verificar la regla de Toburen en los cálculos SSM–CDW, en la Fig. 2.7 se ilustran las secciones eficaces de ionización CDW de los átomos H, C, N y O debido al impacto de  $H^+$  reducidas por el número de electrones activos de cada átomo. La Fig. 2.7(a) muestra los cálculos de ionización CDW divididos por los números de Toburen dados por la Ec. (2.8). La regla de Toburen no se verifica de manera apropiada por los cálculos CDW: para un valor de energía dado, los valores teóricos de ionización reducidos  $\sigma_\alpha/\nu_\alpha^T$  de cada blanco atómico no son constantes. Por otro lado, considerando los valores teóricos de ionización de oxígeno dados en la Fig. 2.1, se observa que estos son muy similares a las secciones eficaces del carbono. Estos cálculos parecen sugerir que el número de electrones activos en el átomo de O es 4 en lugar de 6. De la misma manera, el número de electrones activos para N, que se obtiene de los resultados teóricos CDW, es diferente al sugerido por Toburen (2.8). La Fig. 2.7(b) muestra los nuevos resultados, que se obtienen asumiendo los valores corregidos de  $\nu_\alpha$ . El estudio sistemático de los resultados CDW para el resto de los proyectiles verifica una mejora a la regla de Toburen. Así, el número total de electrones activos de la molécula  $M$  en la Ec. (2.6) está ahora dado por

$$n'_e = \sum_\alpha n_\alpha \nu'_\alpha, \quad (2.9)$$

donde  $\nu'_\alpha$  son los números de electrones activos por átomo, que se obtienen de ajustar las secciones eficaces de ionización CDW atómicas. Estos números efectivos están dados por

$$\nu'_\alpha \sim \begin{cases} 1, & \text{para H,} \\ 4, & \text{para C, N, y O.} \end{cases} \quad (2.10)$$

Empleando la Ec. (2.10), se definen nuevos números de electrones activos  $n'_e$  para las moléculas consideradas hasta ahora. La Tabla 2.2 muestra los valores optimizados  $n'_e$  y los números de Toburen  $n_e$  para una gran variedad de sistemas moleculares. La principal diferencia entre los números de Toburen y los números efectivos que se proponen aquí se debe a la cantidad de electrones activos del oxígeno. Las secciones eficaces moleculares divididas por  $n'_e$  se muestran en la Fig. 2.6(b). Se incluyen

Molécula	Nombre	$n_e$	$n'_e$	Molécula	Nombre	$n_e$	$n'_e$
$\text{H}_2$	Dihidrógeno	2	2	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	Pirimidina	30	28
$\text{H}_2\text{O}$	Agua	8	6	$\text{C}_6\text{H}_6$	Etano	30	30
$\text{NH}_3$	Amoníaco	8	7	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$	Uracilo	40	36
$\text{CH}_4$	Metano	8	8	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$	Citosina	42	37
$\text{CH}_5\text{N}$	Metilamina	14	13	$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	Timina	48	42
$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	Etilamina	20	19	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$	Adenina	50	45
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	THF	30	28	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$	Guanina	56	49

Tabla 2.2: Número de electrones débilmente ligados según Toburen  $n_e$  y optimización CDW  $n'_e$  para algunos blancos moleculares de interés biológico.

los datos experimentales para la ionización de adenina [125–127], uracilo [126, 132], pirimidina [134], THF [136] y agua [139–147] por impacto de iones de carga múltiple. También se ilustran mediciones de ionización por impacto de electrones con conversión de equivalocidad en pirimidina [135] y THF [135, 137, 138]. La comparación con los valores experimentales validan la optimización propuesta en esta Tesis.

La escala definida por los números efectivos se puede examinar de forma alternativa dibujando las secciones eficaces de ionización de las moléculas en función de  $n'_e$  para ciertos valores de energía. Los resultados SSM–CDW se muestran en la Fig. 2.8 para energías de impacto de 0.5, 1 y 2 MeV. Como puede observarse, las secciones eficaces de ionización calculadas para todas las moléculas presentan una dependencia lineal con el número de electrones efectivos  $n'_e$  de la Tabla 2.2. Se obtienen resultados similares incluso para  $E = 10$  MeV (no los incluimos por claridad en la figura). La comparación con los datos experimentales disponibles muestra una buena concordancia general, desde moléculas simples [79, 139, 150], tales como  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{NH}_3$ , hasta las más complejas [125, 132, 134], como la adenina. Para los datos de ionización por impacto de electrones, los valores experimentales se interpolaron entre vecinos cercanos.

Será interesante verificar la regla de escala optimizada que se propone aquí con experimentos futuros, principalmente para estados de carga de proyectiles más altos. Por lo pronto, incluso los cálculos recientes de Vera *et al.* [151] para la ionización de biomateriales por impacto de electrones confirman satisfactoriamente esta regla de

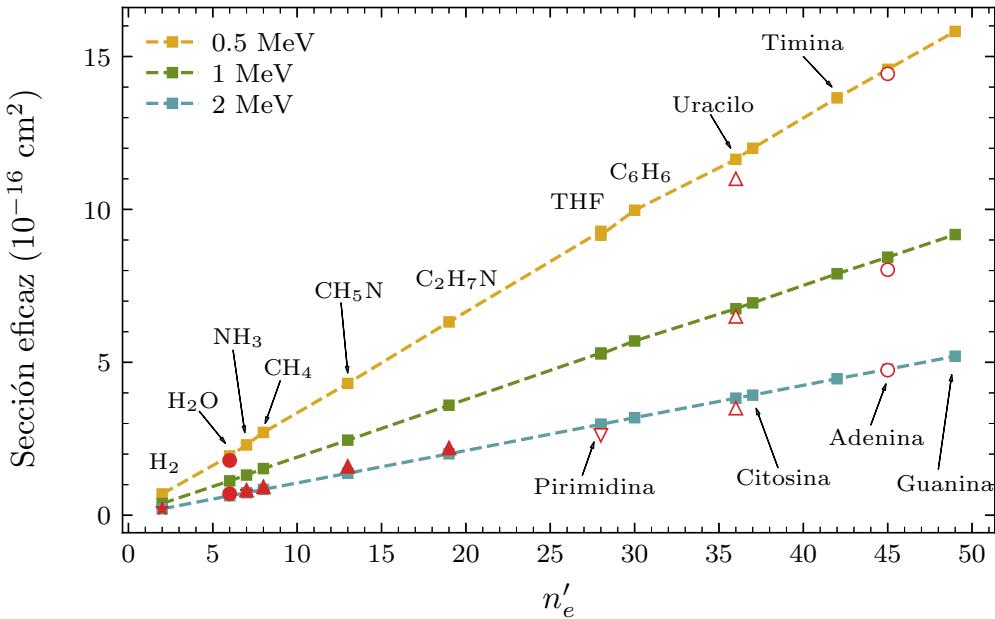


Figure 2.8: Sección eficaz de ionización por impacto de protón a 0.5, 1, y 2 MeV en términos del número de electrones activos dado por la Tabla 2.2. Curvas: cálculos teóricos SSM–CDW. Símbolos: datos experimentales de  $\circ$  adenina [125],  $\triangle$  uracilo [132],  $\nabla$  pirimidina [134],  $\blacktriangle$   $C_2H_7N$ ,  $CH_5N$ , metano y amoníaco [150],  $\star$  amoníaco y  $H_2$  [79], y  $\bullet$  agua [139].

escala en todo el rango de energías. Por otro lado, en el reciente trabajo de Lüdde *et al.* [110] sobre la ionización de moléculas biológicas por impacto de protones, los autores hallaron los mismos valores de escala para N y O. El acuerdo con este modelo independiente refuerza la ley de escala dada por los números efectivos de electrones activos.

#### 2.4.2 Escala con la carga del ion

A energías de impacto intermedias, la regla  $Z^2$  no es válida y se deben considerar otras escalas. En la literatura, se encuentran dos tipos de leyes de escala con la carga  $Z$  del ion incidente, aplicables en este rango de energías de impacto. La regla sugerida por Janev y Presnyakov [152] considera  $\sigma/Z$  en función de  $E/Z$  como

la forma reducida *natural* de la sección eficaz de ionización  $\sigma$  y la energía de ion incidente  $E$ . Más recientemente, Montenegro y colaboradores [153, 154] propusieron una expresión alternativa, la cual sugiere que la sección eficaz es una función de  $Z^2/E$  a altas energías,

$$\frac{\sigma}{Z^\alpha} = f\left(\frac{E}{Z^{2-\alpha}}\right), \quad (2.11)$$

que mantiene la relación  $Z^2/E$  para cualquier valor del parámetro  $\alpha$ . Los autores proponen el valor  $\alpha = 4/3$  para la ionización de He y H<sub>2</sub> debido al impacto de diversos iones cargados [153].

Siguiendo el trabajo de Montenegro y colaboradores, en el presente trabajo se optimiza el parámetro  $\alpha$  según los valores que brinda el modelo SSM–CDW. Como resultado de dicho ajuste, se obtiene un valor de  $\alpha = 1.2$ . La validez de este resultado es apreciable en las Figs. 2.9 (adenina, citosina, timina y guanina) y 2.10 (uracilo, pirimidina, THF y agua), donde –para cada blanco– las curvas SSM–CDW correspondientes a los diferentes iones se superponen. Es notable como el escaleo de los resultados teóricos SSM–CDW es válido incluso para energías de impacto cercanas al máximo de las secciones eficaces, que corresponden a rangos de energías incidentes desde 50 keV/amu para H<sup>+</sup> hasta 250 keV/amu para O<sup>+8</sup>.

Los datos experimentales disponibles para los sistemas ion–blanco bajo estudio [106, 107, 125–127, 132, 134, 136, 139–147] también son examinados con la regla de escala  $Z^\alpha$ . Al igual que en las figuras previas, en el caso de los blancos con pocos o ningún dato experimental se incluyen las secciones eficaces experimentales de ionización por impacto de electrones [128, 135, 137, 138] a grandes velocidades con la conversión correspondiente. Como se observa, la mayoría de los datos experimentales en la Figs. 2.9 y 2.10 confirman el escaleo sugerido aquí, incluso para O<sup>+8</sup> en agua [145].

### 2.4.3 Escala con electrones activos y carga del ion

Considerando la reducción con la carga del ion incidente  $Z^\alpha$  y el número de electrones activos del blanco  $n'_e$ , se introduce la sección eficaz de ionización molecular independiente

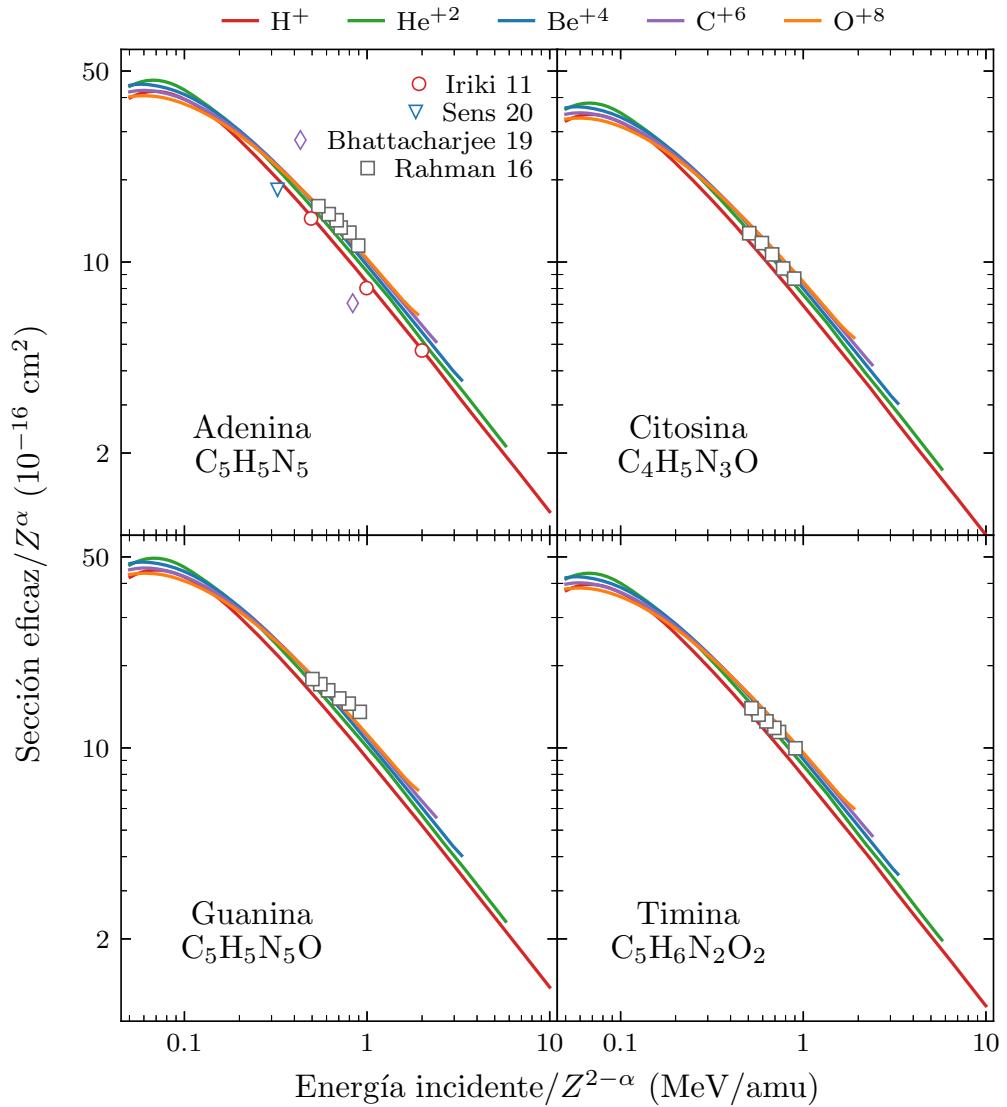


Figure 2.9: Sección eficaz de ionización reducida  $\sigma/Z^\alpha$  como función de la energía incidente del ion  $E/Z^{2-\alpha}$  con  $\alpha = 1.2$ . Curvas: resultados teóricos SSM-CDW. Símbolos: datos experimentales de la Fig. 2.4.

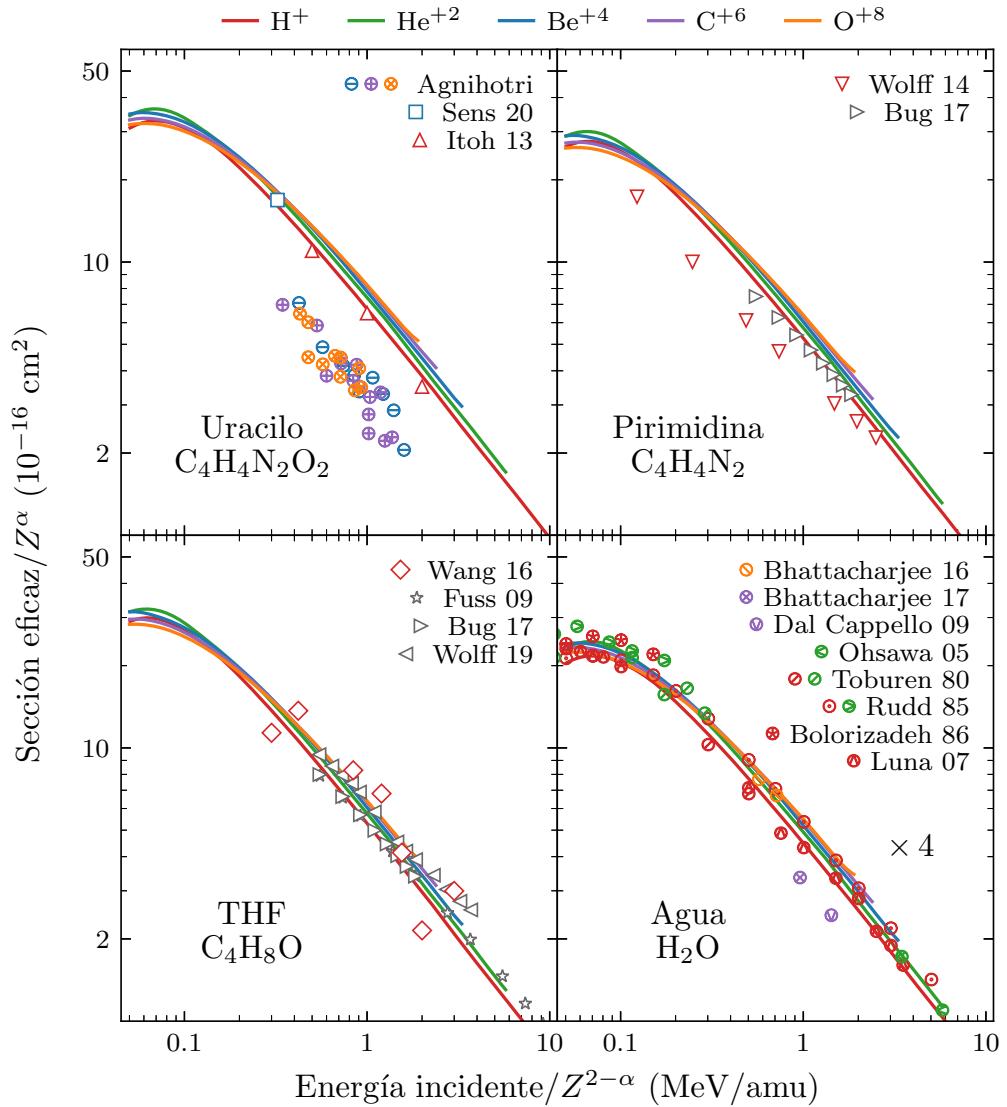


Figure 2.10: Sección eficaz de ionización reducida  $\sigma/Z^\alpha$  como función de la energía incidente del ion  $E/Z^{2-\alpha}$  con  $\alpha = 1.2$ . Curvas: resultados teóricos SSM-CDW. Símbolos: datos experimentales de la Fig. 2.5.

$\tilde{\sigma}$ , que se expresa como función de  $\tilde{E} = E/Z^{2-\alpha}$ , y está dada por

$$\tilde{\sigma}(\tilde{E}) = \frac{\sigma_e}{Z^\alpha} = \frac{\sigma_M}{n'_e Z^\alpha}, \quad (2.12)$$

donde  $\sigma_M$  es la sección eficaz de ionización de un blanco molecular,  $\alpha = 1.2$  es el parámetro de ajuste y  $n'_e$  es el número de electrones activos de la molécula dado por las Ecs. (2.9) y (2.10). La Fig. 2.11 muestra los valores teóricos y experimentales de  $\tilde{\sigma}$  para todos los sistemas moleculares de la Tabla 2.1. Como se observa, la regla de escala combinada permite expresar los cálculos teóricos y mediciones de forma independiente, tanto de la naturaleza del ion incidente, como de la complejidad del blanco molecular. Los resultados SSM–CDW se ubican en una banda estrecha válida para cualquier ion incidente (reducida con  $Z^\alpha$ ) en cualquier molécula (contraída con el número de electrones activos  $n'_e$ ) con una dispersión de aproximadamente  $\pm 20\%$ . Los resultados teóricos SSM–CDW permiten sugerir una expresión paramétrica

$$\Sigma(E) = \frac{a_0}{E} \ln(a_1 E - a_2), \quad (2.13)$$

donde  $a_0 = 0.04541$ ,  $a_1 = 105.3$  y  $a_2 = 2.314$ , que ajusta los valores teóricos y experimentales con una dispersión del  $\pm 35\%$ . La curva paramétrica se muestra en la figura con una línea discontinua, mientras que la dispersión se ilustra con un área gris. Nótese que no hemos incluido en esta figura los resultados para uracilo de las Refs. [106, 107].

Bajo la hipótesis de que la regla de escala independiente propuesta aquí es válida para cualquier combinación ion–molécula, se aplica la regla universal a un conjunto de valores experimentales no considerados en la formulación del modelo. En la Fig. 2.11 se muestran las mediciones reducidas de Rudd *et al.* [79, 80] para  $H^+$  y  $He^{+2}$  en  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  y  $CO_2$ , y los recientes experimentos de Luna *et al.* [155] de  $H^+$  en  $CH_4$ . Los valores experimentales que se incluyen en la figura están dentro de la incertidumbre provista por la regla general.

El buen acuerdo entre los resultados dados por la escala independiente y los datos experimentales disponibles que se ilustran en la Fig. 2.11 resume los principales resultados de este capítulo. El modelo muestra ser eficaz no sólo para calcular la

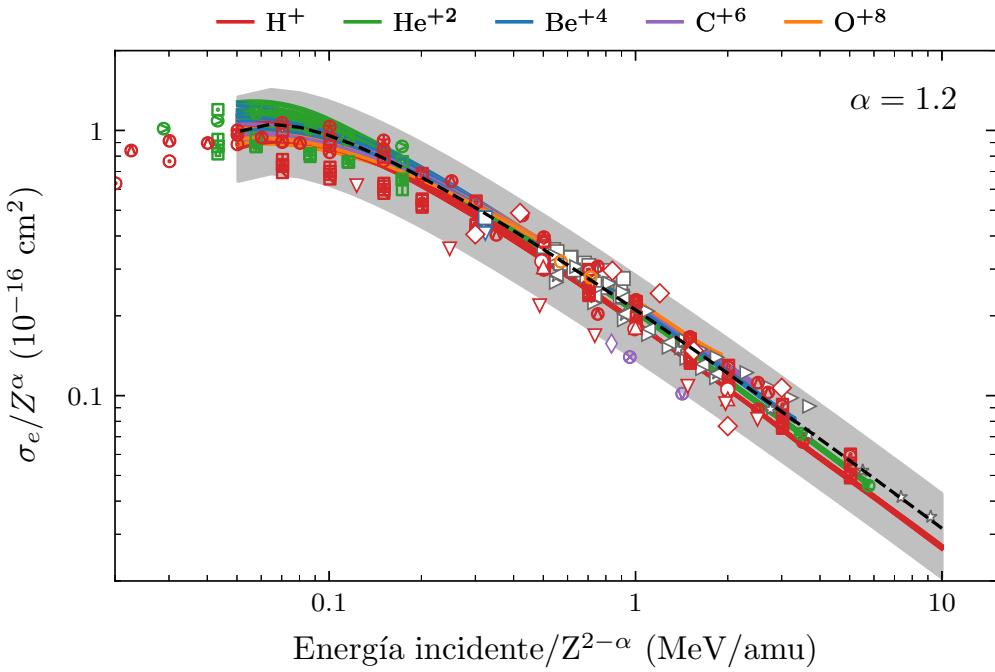


Figure 2.11: Sección eficaz de ionización reducida con la carga  $Z$  del ion incidente y con el número de electrones activo  $n_e$  del blanco molecular, dado por la Ec. (2.12) con  $\alpha = 1.2$ . Curvas: cálculos teóricos SSM–CDW (líneas sólidas) y ajuste paramétrico (línea discontinua). Símbolos: datos experimentales de las Figs. 2.4 y 2.5.

ionización de los sistemas ion–blanco estudiados aquí sino también para reproducir una gran variedad de sistemas colisionales. Aunque los resultados teóricos SSM–CDW son válidos para energías mayores a aquellas donde ocurre el máximo de la sección eficaz de ionización, se puede observar en la Fig. 2.11 que los datos experimentales verifican la regla de escala aún para valores de energía menores. Se espera que nuevas mediciones experimentales para otros iones y moléculas verifiquen el modelo teórico propuesto.

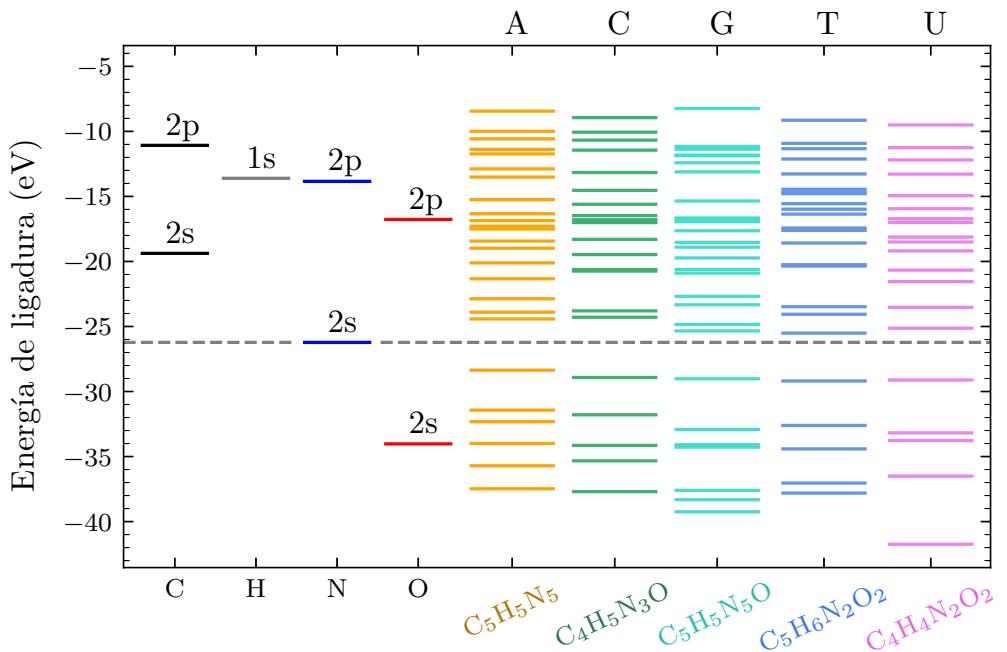


Figure 2.12: Energías de ligadura moleculares teóricas de adenina, citosina, guanina, timina, y uracilo, comparado con los valores correspondientes de los átomos que las constituyen.

## 2.5 Estructura molecular de los blancos

Finalmente, para estudiar el rango de validez del SSM, se calcula la estructura molecular de las cinco nucleobases –adenina, citosina, guanina, timina y uracilo– empleando el código GAMESS [156]. Los cálculos de energía se realizaron implementando el método restringido de Hartree–Fock con optimización de geometría y el conjunto de bases Gaussianas 3-21G.

En la Fig. 2.12 se muestran las energías de ligadura molecular de los electrones de valencia para las nucleobases de ADN y uracilo. Las energías de ligadura del orbital molecular más alto (HOMO) que se obtienen concuerdan con los valores experimentales [157–159] en un 2% para todas las moléculas consideradas. En la izquierda de la Fig. 2.12, se muestran las energías atómicas de Hartree–Fock de los

Molécula	C	H	N	O	Estequiometría de carga
Adenina	+0.32	+0.23	-0.55		$C_{4.92}H_{4.77}N_{5.14}$
Citosina	+0.28	+0.21	-0.56	-0.53	$C_{3.93}H_{4.79}N_{3.14}O_{1.13}$
Guanina	+0.46	+0.20	-0.58	-0.36	$C_{4.89}H_{4.80}N_{5.15}O_{1.09}$
Timina	+0.20	+0.19	-0.54	-0.52	$C_{4.95}H_{5.81}N_{2.13}O_{2.13}$
Uracilo	+0.31	+0.22	-0.59	-0.47	$C_{3.92}H_{3.78}N_{2.15}O_{2.12}$

Tabla 2.3: Cargas efectivas medias de Mulliken por átomo  $q_\alpha$ , y nueva fórmula estequiométrica definida por la Ec. (2.14) para cinco moléculas de ADN.

elementos constituyentes. Esta comparación proporciona un esquema general sobre la distribución de los electrones débilmente ligados en las moléculas. Se traza una línea discontinua alrededor de  $-26$  eV para separar la banda molecular en dos. Los niveles de energía atómica por encima de esta línea pueden considerarse como los correspondientes a los electrones débilmente ligados de la Ec. (2.10). Por ejemplo, los electrones  $2s$  y  $2p$  del carbono se ubican por encima de la línea discontinua, que corresponde a los cuatro electrones dados por los números efectivos. En el caso de oxígeno, sólo los cuatro electrones de los orbitales  $2p$  se encuentran por encima de la línea divisoria propuesta, que se corresponde con el número de electrones débilmente ligados dado por los valores efectivos. El caso del átomo de nitrógeno no es tan directo; el número  $\nu'_N = 4$  sugiere que sólo uno de los dos electrones de la capa  $2s$  contribuye a la estructura molecular.

### 2.5.1 Modelo estequiométrico modificado

El modelo estequiométrico propuesto en la Sección 2.3 considera a la molécula  $M$  como un conjunto de átomos neutros aislados, lo cual es completamente irreal. Se puede sugerir una primera mejora al modelo asumiendo que los átomos no son efectivamente neutros y que tienen una distribución electrónica dispar dentro de la molécula. Esta característica puede expresarse mediante una carga efectiva  $q_\alpha$  por átomo. Entre la gran variedad de distribuciones de carga [160] existentes, en este nuevo modelo se considera la carga de Mulliken.

Para tomar en cuenta este efecto, se considera que el número total de electrones  $Q_\alpha$  en el elemento  $\alpha$  se distribuye de forma dispar sobre todos los átomos  $\alpha$ . Por lo tanto, cada elemento  $\alpha$  tendrá una carga  $q_\alpha = Q_\alpha/n_\alpha$  asociada, que puede ser positiva o negativa. Este valor dependerá de la electronegatividad relativa respecto a los otros átomos [161]. Siguiendo esta idea, se puede estimar el número fraccional de átomos por molécula  $n'_\alpha$ , el cual está dado por

$$n'_\alpha = n_\alpha - \frac{q_\alpha}{\nu'_\alpha} \quad (2.14)$$

En el caso de átomos neutrales,  $q_\alpha = 0$  y  $n'_\alpha = n_\alpha$ , como dispone el SSM. En la Tabla 2.3, se muestra un valor promedio de carga efectiva por átomo  $q_\alpha$  para C, H, N, y O en las cinco nucleobases, que se obtienen de los cálculos de estructura molecular descriptos en la sección anterior.

Implementando la Ec. (2.14), es posible determinar una nueva fórmula estequiométrica de carga, que se muestra en la última columna de la Tabla 2.3. Ahora, en lugar de tener un número entero de átomos  $n_\alpha$ , se tiene un número fraccional dado por  $n'_\alpha$ . Considerando estos valores, se calculan nuevas secciones eficaces moleculares,  $\sigma'_M = \sum_\alpha n'_\alpha \sigma_\alpha$ . Los errores relativos de las secciones eficaces de ionización con el SSM modificado para las bases de ADN de la Tabla 2.3 presentan diferencias menores al 3% respecto a los valores previos. Esta comparación sugiere que el modelo estequiométrico es un modelo simple pero robusto, capaz de modelar exitosamente este tipo de moléculas complejas.

# Chapter 3

## Pérdida de energía en átomos pesados: descripción relativista

### 3.1 Introducción

El estudio de procesos de pérdida de energía por impacto de iones en sólidos es una poderosa herramienta, con aplicaciones en diversas áreas. La información proporcionada por los procesos de dispersión inelástica es valiosa no sólo desde el punto de vista teórico, que permite comprender la física detrás de las interacciones fundamentales, sino también porque es importante en muchas áreas aplicadas, tales como la implantación iónica [162, 163], fusión [164, 165] y medicina [166–168]. A partir de ciertas velocidades de impacto, las partículas cargadas que penetran la materia pierden su energía a través de una serie de colisiones inelásticas consecutivas, principalmente, con los electrones del blanco [169, 170].

Existen tablas y códigos computacionales (basados en aproximaciones semiempíricas) que proporcionan secciones eficaces de pérdida de energía media en una gran combinación de proyectiles y blancos [171, 172]. La relevancia de estos modelos se debe a su implementación en una amplia variedad de códigos multipropósitos (por ejemplo, ver las Refs. [173–175]). En general, los modelos semiempíricos dependen de la disponibilidad de datos experimentales. Ante la ausencia o escasez de mediciones

en ciertos sistemas colisionales, sus resultados suelen contrastarse con cálculos de modelos teóricos *ab initio* [176–178]. Los cálculos de dispersión inelástica de átomos pesados requieren considerar efectos relativistas [179] debido a la alta carga de sus núcleos.

En este capítulo se estudia la estructura atómica de blancos pesados y se analiza su influencia en el proceso de pérdida de energía de iones cuando inciden sobre ellos. En particular, se examinan tres grupos de elementos: metales de transición con capa de valencia  $4d$ , lantánidos con la capa  $4f$  abierta y metales de transición pesados con la capa  $4f$  llena. El método que se usa para resolver la ecuación de Dirac correspondiente a estos blancos está dado por la aproximación de potencial paramétrico desarrollada por Klapisch [25, 180–182]. Los efectos relativistas son importantes para definir el estado de los electrones internos. En este trabajo se demuestra que estos efectos también afectan a los valores de las energías de ligadura de las capas externas.

## 3.2 Descripción de blancos pesados

El Hamiltoniano para un blanco relativista de  $N$  electrones y carga nuclear  $Z$  está dado por

$$H = \sum_i \left[ h_i^D - \frac{Z}{r_i} \right] + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (3.1)$$

donde  $h_i^D$  es el término cinético del Hamiltoniano de Dirac de una partícula. Los términos restantes en la Ec. (3.1) corresponden a las interacciones náucleo-electrón y electrón-electrón, respectivamente.

Una de las aproximaciones más utilizadas para resolver la Ec. (3.1), y describir la estructura de blancos pesados, es el método de Dirac–Fock (DF). Esta aproximación se basa en el principio variacional y puede producir resultados muy precisos. Sin embargo, esta técnica presenta varios inconvenientes: el precio de la precisión del método se paga con funciones de onda radiales dependientes de los términos, las cuales no son ortogonales entre configuraciones. Estas características hacen que el uso de las funciones de onda sea engoroso en el cálculo las transiciones radiativas y

de colisión. Más aún, dado que el principio variacional implica la minimización de la energía total, las energías de transición entre niveles cercanos se obtienen como diferencias muy pequeñas entre números grandes, y los resultados son muy susceptibles a errores numéricos. Esto es especialmente importante para los átomos pesados porque la energía total es muy grande.

### 3.2.1 Método del potencial paramétrico

Klapisch y colaboradores [25, 180–182] desarrollaron un método alternativo basado en la teoría de perturbaciones. Esta aproximación se denomina método del potencial paramétrico y se implementa a lo largo del presente trabajo. A continuación, se lo describe brevemente. Siguiendo la aproximación de campo central, el método asume la existencia de un potencial paramétrico  $U(\boldsymbol{\alpha}, r)$ , que permite escribir el Hamiltoniano del sistema electrónico (3.1) como la combinación de un término de orden cero,

$$H_0 = \sum_i h_i^D + U(\boldsymbol{\alpha}, r_i), \quad (3.2)$$

más una pequeña perturbación,

$$H_1 = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \left[ \frac{Z}{r_i} + U(\boldsymbol{\alpha}, r_i) \right]. \quad (3.3)$$

La idea detrás del potencial paramétrico [181] consiste en describir de manera simple el apantallamiento de la distribución de carga de los electrones usando una expresión analítica. Asumiendo que la densidad de carga radial de  $q$  electrones se puede representar por orbitales de Slater, aplicando la ecuación de Poisson se tiene

$$\rho(r) = -4\pi r^2 q N |r^{l+1} e^{-\alpha r/2}|^2, \quad (3.4)$$

con condiciones de borde tal que

$$\lim_{r \rightarrow \infty} U(\alpha) = Z - \frac{q}{r}. \quad (3.5)$$

$N$  es un factor de normalización, y  $\alpha_i$  está relacionado con el radio medio de la capa tal que  $\alpha = (2l + 3)/(r)$ . Para un blanco con diversas capas, el potencial se puede escribir como

$$U(\boldsymbol{\alpha}, r) = -\frac{1}{r} \left[ I + \sum_s q_s g(L_s, \alpha_s, r) + \sum_t q_t f(l_t, \alpha_t, r) \right]. \quad (3.6)$$

En esta última relación, los índices  $s$  y  $t$  recorren las capas cerradas y abiertas, respectivamente. El valor  $I$  es el grado de ionización más uno y  $\boldsymbol{\alpha}$  representa el conjunto de parámetros  $\{\alpha_s, \alpha_t\}$  que definen el potencial. Las funciones  $f$  y  $g$  son tales que

$$f(l, \alpha, r) = e^{-\alpha r} \sum_{j=1}^{2l+1} \left(1 - \frac{j}{2l+2}\right) \frac{(\alpha r)^j}{j!}, \quad (3.7)$$

$$g(L, \alpha, r) = \frac{1}{2n^2} \sum_{l=0}^{L=n-1} (4l+2) f(l, \alpha^{(l)}, r), \quad (3.8)$$

donde  $n$  es el número cuántico principal y  $\alpha^{(l)}$  incluye una corrección para la ligera diferencia en el radio debido al momento angular de las subcapas. Los parámetros libres  $q$  son el número efectivo de electrones en las capas y satisfacen la relación

$$I + \sum_s q_s + \sum_t q_t = Z. \quad (3.9)$$

Existen múltiples formas para optimizar los parámetros  $\boldsymbol{\alpha}$  según diversos criterios. Entre ellos, se destacan tres;

- criterio espectroscópico: minimización de la desviación del valor cuadrático medio entre los niveles de energía teóricos y experimentales
- criterio variacional: minimización de la energía total
- criterio perturbacional: minimización del Hamiltoniano perturbativo  $H_1$ .

En este trabajo, se implementa el criterio perturbacional, donde la minimización se realiza sobre la energía promedio de una configuración, o sobre un conjunto de

configuraciones. Dado que las energías de primer orden incluyen la contribución de intercambio exacta, los parámetros optimizados absorben este efecto y, por lo tanto, no hay necesidad de un potencial de intercambio adicional explícito.

El método del potencial paramétrico desarrollado por Klapisch derivó en el paquete de códigos HULLAC [182], que constituye el estado del arte en el cálculo de estructura y colisiones en iones pesados multicargados. En particular, dentro de este paquete de programas computacionales, el código RELAC es el que permite calcular las energías de ligadura relativistas y funciones de onda orbitales. Este fue el primer programa que permitió realizar espectroscopía de plasmas astrofísicos y de fusión ya que es capaz de resolver sistemas complejos multielectrónicos con varias capas abiertas.

### 3.2.2 Orbitales relativistas

En el marco del método del potencial paramétrico, los orbitales relativistas del blanco están dados por el Hamiltoniano sin perturbar  $H_0$ ,

$$[h_i^D + U(\boldsymbol{\alpha}, r)] \varphi_{nljm}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{nljm} \varphi_{nljm}(\mathbf{r}). \quad (3.10)$$

Las soluciones de espinor de cuatro componentes de un electrón  $\varphi_{nljm}(\mathbf{r})$  se caracterizan por un conjunto de números cuánticos  $nljm$ , donde  $l$  es el número cuántico del momento angular orbital de la componente fuerte del espinor. Estos espinores constituyen las funciones de onda del sistema y están dados por

$$\varphi_{nljm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} iP_{nlj}(r) \Omega_{jlm}(\hat{\mathbf{r}}) \\ -Q_{nlj}(r) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \Omega_{jlm}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}, \quad (3.11)$$

donde  $P_{nlj}(r)$  y  $Q_{nlj}(r)$  son las componentes fuerte y débil del espinor, respectivamente. Los términos esféricos  $\Omega_{jlm}(\hat{\mathbf{r}})$  son autoestados de  $J^2$  y  $J_z$  a través de la relación

$$\Omega_{j,l,m}(\theta, \phi) = \sum_{\mu} C(l, 1/2, j; m - \mu, \mu, m) Y_{l,m-\mu}(\theta, \phi) \chi_{\mu}, \quad (3.12)$$

donde  $C(j_1, j_2, j; m_1, m_2, m)$  son los coeficientes de Clebsch–Gordan. Así, el valor esperado de cualquier operador  $\hat{A}$  está dado por

$$\langle \hat{A} \rangle = \int_0^\infty [P^*(r) \hat{A} P(r) + Q^*(r) \hat{A} Q(r)] dr. \quad (3.13)$$

Para los orbitales radiales, se usa la notación  $nl\pm$ , que significa  $nlj$ , donde el índice  $j = l \pm 1/2$  se representa como  $\pm$ .

La función de onda de orden cero del sistema  $N$ –electrónico se construye mediante productos antisimétrizados de orbitales en el esquema de acoplamiento elegido  $\Gamma JM$  como

$$\Psi_\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \mathcal{A} \sum_{all m} \langle \Gamma JM | m_1 m_2, \dots, m_N \rangle \prod_a \varphi_{n_a l_a j_a m_a}(\mathbf{r}_a), \quad (3.14)$$

donde  $\mathcal{A}$  es el operador de antisimetría. Los estados y niveles específicos se denotan  $\Gamma_i J_i M_i$  y  $\Gamma_i J_i$ , respectivamente, donde  $\Gamma_i$  representa el conjunto de números cuánticos necesario para identificar el estado de manera única.

Una configuración  $C \equiv \prod_{a=1}^N \mathbf{k}_a = \prod_{i=1} \mathbf{k}_i^{q_i}$  es un conjunto de estados degenerados, con valores fijos  $\mathbf{k}_i = n_i l_i j_i$  y números de ocupación  $q_i$ , todos con energías de orden cero  $E_C^0 = \prod_{i=1} q_i \varepsilon_i$ . El Hamiltoniano  $H$  se construye sobre la base de las configuraciones elegidas obtenidas con el potencial paramétrico. Luego, la matriz es diagonalizada, produciendo estados de configuración mixtos y energías de primer orden con algunas correcciones de correlación. Las funciones de onda resultantes se utilizan para agregar las correcciones QED y el término de Breit a las energías como perturbaciones de segundo orden.

### 3.3 Modelo teórico de pérdida de energía

Cuando un haz de iones incide sobre un material, este pierde energía cinética a lo largo del camino recorrido ya que colisiona con los núcleos y electrones del blanco. La pérdida de energía promedio por unidad de longitud de trayectoria se conoce como poder o fuerza de frenado  $S(E) = dE/dx$  de un proyectil específico debido al blanco.

Es conveniente normalizar la fuerza de frenado por la densidad atómica  $n$  del blanco para eliminar la dependencia con la naturaleza del material. La cantidad resultante se conoce comúnmente como sección eficaz de frenado por átomo,  $\epsilon = S/n$ .

La pérdida de energía de iones en blancos metálicos responde a diferentes mecanismos físicos, dependiendo de la velocidad del proyectil incidente. A bajas velocidades, las colisiones binarias son responsables de la pérdida de energía y la contribución principal está dada por la ionización de los electrones de la banda de conducción del metal. En general, estos electrones conforman un gas de electrones libres (FEG) de velocidad de Fermi  $v_F$ . Sin embargo, a partir de cierta velocidad de impacto (i.e.,  $v \geq 1.5 v_F$ ), los electrones en el FEG son sujetos a procesos de excitaciones colectivas, conocidas como plasmones, que deben ser consideradas [183]. En la región de altas energías, la contribución a la pérdida de energía de los electrones pertenecientes a las capas más profundas se vuelve significativa y también se debe incluir en el modelo.

Existen diversos métodos, de primeros principios y semi-empíricos, que permiten modelar la fuerza de frenado. Sin lugar a dudas el método e implementación más conocida está dada por el paquete de códigos SRIM. Durante los últimos años, el código SRIM se ha descargado a un ritmo cercano a las 150000 descargas anuales, lo que demuestra su enorme popularidad. En general, el código SRIM es eficaz proporcionando expresiones analíticas que permiten aproximar los resultados experimentales. Sin embargo, no es muy exitoso realizando predicciones, por lo que debe ser actualizado y corregido a medida que se van obteniendo nuevos resultados experimentales y teóricos.

El método teórico de pérdida de energía que se implementa en este trabajo combina tres metodologías distintas para modelar la interacción del blanco con el proyectil incidente. Por un lado, los electrones de valencia se aproximan como un gas de electrones libres (FEG). A bajas energías, esta interacción se describe por medio del modelo de potencial apantallado con condición de cúspide (SPCC), desarrollado por Montanari y Miraglia [183]. En la región de energías donde la contribución del plasmón es relevante, el FEG se modela mediante el formalismo dieléctrico de Mermin-Lindhard (ML) [184], que considera las excitaciones colectivas y binarias. Finalmente, la interacción del proyectil con los electrones ligados se

modela implementando la aproximación de plasma local por capa (SLPA), también desarrollada por Montanari y Miraglia [183, 185]. A continuación, cada una de estas metodologías se presenta brevemente.

El modelo SPCC está basado en la aproximación de colisión binaria no perturbativa, que es válida para valores de energías menores a las excitaciones de plasmones. La SPCC se basa en un potencial central apantallado con una condición de cúspide para la densidad electrónica cerca del proyectil. Este modelo ha probado dar buenas descripciones para la densidad de electrones inducida, aún para proyectiles con carga negativa [183]. Además, calcula correctamente las diferencias entre protón-antiproton en el poder de frenado, más conocido como el efecto Barkas. El formalismo SPCC depende sólo del radio de Wigner–Seitz  $r_S$ , que es una medida de la densidad electrónica del FEG. Para metales cuyos  $r_S$  son conocidos, el SPCC reproduce correctamente los valores experimentales de la fuerza de frenado a bajas energías [183], en concordancia con resultados DFT a  $v = 0$  de Echenique y colaboradores [186, 187].

El formalismo dieléctrico de ML es una aproximación perturbativa de respuesta lineal, que depende del cuadrado de la carga del proyectil. En este formalismo, la respuesta de los electrones del blanco al paso de iones se describe a través de la función dieléctrica cuántica, que depende de los parámetros característicos del FEG. El modelo ML es válido dentro de la aproximación perturbativa,  $Z_p/v < 1$  y  $v > v_F$ , donde  $Z_p$  es la carga del proyectil,  $v$  es la velocidad del proyectil incidente y  $v_F$  es la velocidad de Fermi del FEG. El formalismo dieléctrico establece que la excitación de plasmones (alrededor del máximo de la sección eficaz de frenado) ocurre a partir de cierto valor umbral de velocidad de impacto  $v_P \approx v_F[1 + (3\pi v_F)^{-1/2}]$  [188].

El método SLPA también se basa en un formalismo dieléctrico, que describe la respuesta de cada capa de electrones como la de un gas de electrones con una densidad no homogénea alrededor del núcleo del blanco y con cierta energía. Este modelo sólo depende de las densidades radiales orbitales del estado fundamental del blanco y de sus energías de ligadura. La aproximación incluye los procesos colectivos y el apantallamiento entre electrones.

## 3.4 Resultados

En esta sección se presentan los resultados de estructura atómica de nueve blancos pesados: Zr, Nb, Pd, Gd, Er, Hf, Ta, Os y Pt, que se calculan con el método de potencial paramétrico. También se presentan resultados de secciones eficaces de pérdida de energía en tres blancos: Hf, Ta y Pt. Los cálculos de estructura atómica de los blancos que se presentan aquí han sido publicados en la Ref. [7]. Los valores de sección eficaz de frenado en Hf por impacto de protones fueron publicados en la Ref. [8]. Los resultados de Ta y Pt fueron presentados en congresos internacionales y están en proceso de publicación, mientras que los cálculos en Gd y Er se encuentran en preparación.

### 3.4.1 Energías de ligadura y valores medios

El Hamiltoniano de Dirac, dado por la Ec. (3.1), de los blancos a describir se resuelve aplicando el método del potencial paramétrico descripto anteriormente. Por simplicidad, llamamos a este método como PP. Para realizar un cálculo correcto de estructura atómica, se deben seleccionar cuidadosamente los componentes a incluir en la interacción de configuraciones (CI). No todas las configuraciones son relevantes, por el contrario, sólo algunas de ellas producen importantes contribuciones en las energías y en los coeficientes de transición.

Los elementos que se examinan en esta sección se dividen en tres grupos, según la serie y período de la Tabla Periódica al que pertenecen. Los blancos a estudiar, sus símbolos, carga nuclear  $Z$  y configuraciones fundamentales se muestran en la Tabla 3.1. El grupo A está compuesto por metales de transición del período 5: zirconio, niobio y paladio. En el grupo B se incluyen lantánidos del período 6: gadolinio y erbio. Finalmente, el grupo C se compone de metales de transición del período 6: hafnio, tantalio, osmio y platino.

La configuración fundamental de los metales de transición estudiados aquí (A y C) se representa como

$$[X] nd^w (n+1)s^x , \quad (3.15)$$

Grupo	Nombre	Símbolo	$Z$	Configuración fundamental
A	Zirconio	Zr	40	[Kr] $4d^2 5s^2$
	Niobio	Nb	41	[Kr] $4d^4 5s^1$
	Paladio	Pd	46	[Kr] $4d^{10}$
B	Gadolino	Gd	64	[Xe] $4f^7 5d 6s^2$
	Erbio	Er	68	[Xe] $4f^{12} 6s^2$
C	Hafnio	Hf	72	[Xe] $4f^{14} 5d^2 6s^2$
	Tantalio	Ta	73	[Xe] $4f^{14} 5d^3 6s^2$
	Osmio	Os	76	[Xe] $4f^{14} 5d^6 6s^2$
	Platino	Pt	78	[Xe] $4f^{14} 5d^9 6s$

Tabla 3.1: Blancos pesados: símbolos, cargas nucleares  $Z$ , configuraciones fundamentales y serie.

donde X es la configuración electrónica del gas noble más cercano. Para el grupo A: el gas noble correspondiente es Kr,  $n = 4$ ,  $w = 2, 4, 10$  y  $x = 2, 1, 0$  y para el grupo C: X es el átomo de Xe,  $n = 5$ ,  $w = 2, 3, 6, 9$  y  $x = 2, 2, 2, 1$ . Los electrones  $nd$  y  $(n+1)s$  tienen energías de ligadura similares. Por lo tanto, las configuraciones

$$nd^w (n+1)s^2, \quad (3.16)$$

$$nd^{w+1} (n+1)s, \quad (3.17)$$

$$nd^{w+2} \quad (3.18)$$

tienen energías comparables. Como también tienen la misma paridad, los estados de todas estas configuraciones se mezclan y producen efectos importantes de correlación. Así, por ejemplo, para Zr, cuyo estado fundamental está dado por [Kr]  $4d^2 5s^2$ , se incluyen las configuraciones  $4d^2 5s^2$ ,  $4d^3 5s$  y  $4d^4$ . Similarmente, para Pt, las interacciones de configuraciones [Xe]  $5d^9 6s$  y  $5d^{10}$  son consideradas en el cálculo relativista.

La configuración fundamental de los lantánidos estudiados en este trabajo, se representa simbólicamente como

$$[\text{Xe}] nf^w (n+1)d^x (n+2)s^y, \quad (3.19)$$

$nl\pm$	$E^{\text{exp}}$	$E^{\text{PP}}$	$\langle r \rangle^{\text{PP}}$	$E^{\text{exp}}$	$E^{\text{PP}}$	$\langle r \rangle^{\text{PP}}$	$E^{\text{exp}}$	$E^{\text{PP}}$	$\langle r \rangle^{\text{PP}}$
Zr				Nb				Pd	
1s	661.41	651.34	0.0372	697.72	685.57	0.0362	894.85	880.77	0.032
2s	93.05	90.40	0.163	99.15	95.94	0.159	132.4	128.7	0.138
2p-	84.78	82.78	0.139	90.59	87.85	0.136	122.4	119.7	0.117
2p+	81.69	79.66	0.144	87.13	84.40	0.140	116.6	113.9	0.122
3s	15.81	14.76	0.460	17.15	16.08	0.445	24.68	23.16	0.382
3p-	12.62	11.95	0.456	13.82	13.12	0.441	20.58	19.52	0.374
3p+	12.12	11.45	0.467	13.25	12.55	0.452	19.56	18.53	0.385
3d-	6.655	6.505	0.450	7.53	7.41	0.431	12.51	11.98	0.359
3d+	6.571	6.413	0.454	7.434	7.300	0.435	12.32	11.78	0.363
4s	1.86	1.99	1.20	2.07	2.19	1.14	3.20	3.23	0.937
4p-	1.05	1.21	1.32	1.20	1.35	1.26	2.05	2.09	1.01
4p+	0.996	1.14	1.36	1.13	1.26	1.29	1.87	1.91	1.04
4d-		0.103	3.15		0.121	2.62		0.216	1.61
4d+		0.100	3.29		0.116	2.73		0.198	1.67
5s		0.182	4.34		0.189	4.20			

Tabla 3.2: Energías de ligadura teóricas y experimentales [189] de Zr, Nb y Pd. Valores medios  $\langle r \rangle$  en a.u. obtenidos empleando la Ec. (3.13).

donde  $n = 4$ ,  $w = 7, 12$ ,  $x = 1, 0$  y  $y = 2, 2$ . En el caso de Gd, también se deben incluir las interacciones entre los electrones de las capas  $4f$  y  $5d$ , que están abiertas. Así, las contribuciones más importantes a la interacción de configuraciones están dadas por la mezcla de las configuraciones  $4f^7 5d 6s^2$  y  $4f^8 6s^2$ . Para Er, la mayor mezcla es producida por las configuraciones  $4f^{12} 6s^2$  y  $4f^{12} 5d 6s$ .

En las Tablas 3.2, 3.3 y 3.4 se presentan los resultados de las energías de ligadura de los blancos calculados mediante el método de potencial paramétrico relativista (PP). También se incluyen los valores medios  $\langle r \rangle$  de cada capa, los cuales se obtienen empleando la Ec. (3.13). Los resultados teóricos PP se muestran en las Figs. 3.1 y 3.2 con símbolos  $\blacklozenge$ . Estos cálculos se realizan considerando a los blancos como átomos aislados. Se incluyen mediciones experimentales de los blancos en estado sólido [189], que se presentan con símbolos  $\circ$ . Los resultados obtenidos por Desclaux [190] utilizando el método de Dirac–Fock se ilustran con símbolos  $\triangleleft$ . Además, se incluyen resultados de cálculos de Hartree–Fock (no relativista) [63] con símbolos  $\times$ . Los

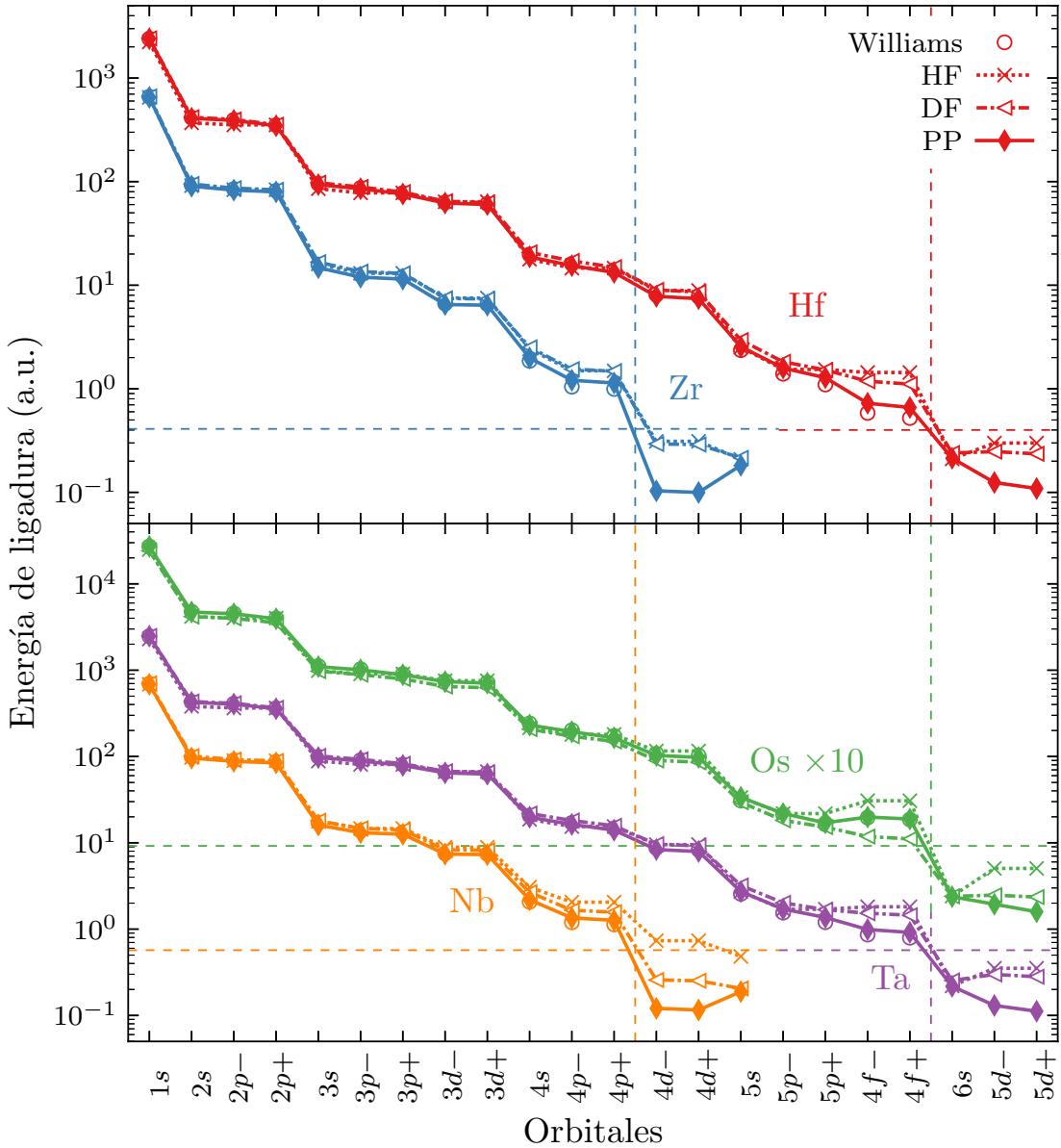


Figure 3.1: Energías de ligadura de Zr, Nb, Hf, Ta y Os. Símbolos:  $\blacklozenge$  resultados del presente trabajo,  $\triangleleft$  valores teóricos del método Dirac–Fock [190],  $\times$  valores teóricos según Hartree–Fock, y  $\circ$  datos experimentales en sólidos [189]. (Notar que los valores de Os están multiplicados por un factor 10.)

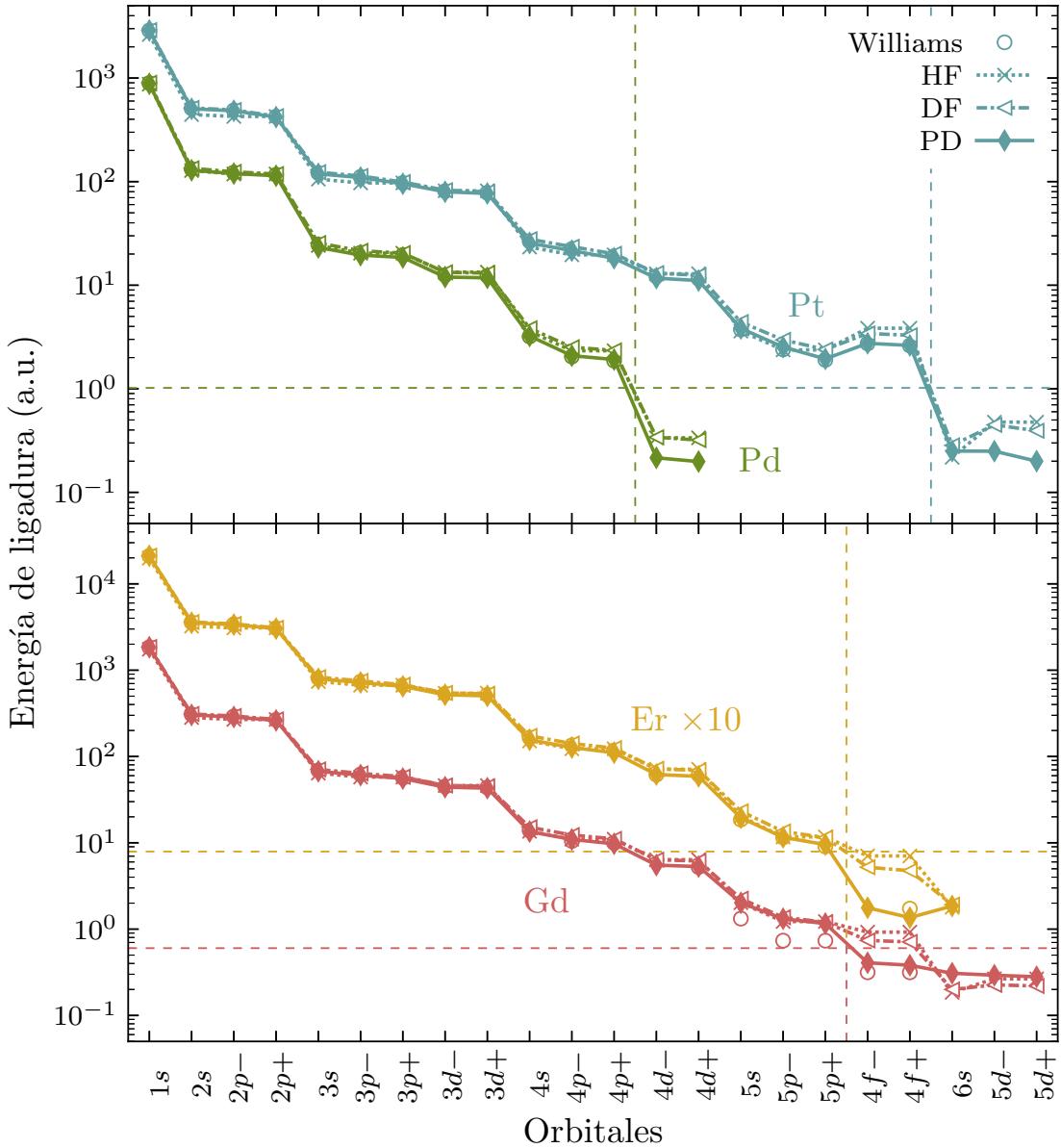


Figure 3.2: Energías de ligadura de Pd, Gd, Er y Pt. Símbolos:  $\blacklozenge$  resultados del presente trabajo,  $\triangleleft$  valores teóricos del método Dirac–Fock [190],  $\times$  valores teóricos según Hartree–Fock, y  $\circ$  datos experimentales en sólidos [189]. (Notar que los valores de Er están multiplicados por un factor 10.)

$nl\pm$	$E^{\text{exp}}$	$E^{\text{PP}}$	$\langle r \rangle^{\text{PP}}$	$E^{\text{exp}}$	$E^{\text{PP}}$	$\langle r \rangle^{\text{PP}}$	$E^{\text{exp}}$	$E^{\text{PP}}$	$\langle r \rangle^{\text{PP}}$
Gd				Er				Hf	
1s	1846.2	1843.6	0.0219	2112.6	2114.2	0.0203	2401.6	2400.4	0.0190
2s	307.8	303.0	0.0929	358.3	353.7	0.0858	414.20	408.98	0.0798
2p-	291.4	287.2	0.0776	340.4	337.5	0.0712	394.65	390.26	0.0662
2p+	266.2	261.6	0.0845	307.2	303.3	0.0785	351.4	346.4	0.0740
3s	69.13	67.43	0.244	81.07	79.34	0.225	95.59	93.55	0.208
3p-	62.03	60.79	0.234	73.72	72.00	0.215	86.91	85.40	0.198
3p+	56.74	55.50	0.247	66.59	64.92	0.229	77.43	75.97	0.213
3d-	44.904	44.084	0.219	53.40	51.91	0.202	63.06	62.14	0.187
3d+	43.717	42.953	0.223	51.78	50.38	0.207	61.08	60.12	0.191
4s	13.91	13.50	0.553	16.53	15.62	0.507	19.8	18.8	0.468
4p-	10.5	10.9	0.565	13.46	12.69	0.515	16.10	15.46	0.474
4p+	9.96	9.74	0.596	11.77	11.06	0.548	13.99	13.28	0.508
4d-	-	5.515	0.634	6.159	6.186	0.578	8.08	7.81	0.530
4d+	5.241	5.306	0.645	6.159	5.892	0.589	7.772	7.418	0.542
5s	1.3	2.0	1.34	1.86	1.95	1.25	2.36	2.55	1.12
5p-	0.74	1.3	1.51	1.16	1.16	1.41	1.4	1.6	1.24
5p+	0.74	1.2	1.60	0.908	0.954	1.52	1.10	1.28	1.35
4f-	0.32	0.41	0.916	-	0.18	0.813	0.584	0.725	0.666
4f+	0.32	0.38	0.934	0.17	0.14	0.838	0.522	0.660	0.679
6s		0.31	3.70		0.19	4.33		0.214	3.83
5d-		0.29	2.50					0.125	2.27
5d+		0.28	2.56					0.109	3.13

Tabla 3.3: Energías de ligadura teóricas y experimentales [189] de Gd, Er y Pd. Valores medios  $\langle r \rangle$  en a.u. obtenidos empleando la Ec. (3.13).

valores de energía correspondientes a Os y Er se muestran multiplicados por un factor 10 para tener mayor claridad en las figuras. En general, los cálculos PP concuerdan razonablemente bien con las mediciones en sólidos. El significado de las líneas verticales y horizontales se discuten más adelante, en la Sección 3.4.2.

Dado que en las Figs. 3.1 y 3.2 las energías de enlace varían en un rango de cinco órdenes de magnitud, no es posible discernir en las figuras las discrepancias entre los datos experimentales y los resultados teóricos obtenidos mediante los métodos de Hartree–Fock, Dirac–Fock y potencial paramétrico relativista. Para poder inspeccionar

$nl\pm$	$E^{\text{exp}}$	$E^{\text{PP}}$	$\langle r \rangle^{\text{PP}}$	$E^{\text{exp}}$	$E^{\text{PP}}$	$\langle r \rangle^{\text{PP}}$	$E^{\text{exp}}$	$E^{\text{PP}}$	$\langle r \rangle^{\text{PP}}$
Ta				Os				Pt	
1s	2477.5	2479.9	0.0186	2714.7	2718.1	0.0177	2881.0	2881.6	0.0171
2s	429.31	423.71	0.0784	476.57	471.11	0.0743	510.08	504.78	0.0718
2p-	409.24	404.55	0.0649	455.14	450.34	0.0614	487.77	483.25	0.0591
2p+	363.1	357.6	0.0728	399.50	393.93	0.0696	424.96	419.70	0.0676
3s	99.52	97.33	0.205	112.0	109.9	0.193	121.1	118.8	0.187
3p-	90.73	88.97	0.194	102.6	100.9	0.183	111.2	109.4	0.177
3p+	80.63	78.86	0.209	90.29	88.54	0.199	97.20	95.37	0.192
3d-	65.89	64.63	0.184	74.64	73.56	0.174	80.92	79.83	0.168
3d+	63.76	62.47	0.188	72.03	70.92	0.178	77.98	76.83	0.172
4s	20.70	19.78	0.459	24.19	23.12	0.432	26.66	25.53	0.416
4p-	17.03	16.35	0.465	20.18	19.36	0.436	22.38	21.55	0.419
4p+	14.73	14.01	0.499	17.30	16.46	0.471	19.09	18.22	0.453
4d-	8.743	8.353	0.519	10.77	10.29	0.484	12.19	11.70	0.463
4d+	8.320	7.931	0.530	10.23	9.763	0.496	11.56	11.09	0.474
5s	2.56	2.72	1.09	3.1	3.4	0.995	3.737	3.829	0.942
5p-	1.55	1.71	1.20	2.1	2.2	1.09	2.40	2.53	1.02
5p+	1.20	1.37	1.31	1.64	1.70	1.19	1.90	1.94	1.12
4f-	0.864	0.990	0.631	1.96	1.99	0.551	2.74	2.75	0.513
4f+	0.794	0.916	0.642	1.86	1.89	0.560	2.62	2.62	0.520
6s		0.218	3.75		0.237	1.96		0.250	3.30
5d-		0.130	2.61		0.194	2.18		0.250	1.71
5d+		0.112	2.97		0.159	3.46		0.200	1.88

Tabla 3.4: Energías de ligadura teóricas y experimentales [189] de Ta, Os y Pt. Valores medios  $\langle r \rangle$  en a.u. obtenidos empleando la Ec. (3.13).

estas diferencias con más detalle, en la Fig. 3.3 se calculan las relaciones entre las energías de ligadura experimentales  $E^{\text{exp}}$  y teóricas (HF, DF y PP). A grandes rasgos, la figura muestra que las correcciones relativistas son críticas para describir la estructura atómica de los blancos considerados, incluso para las capas externas.

Si bien los resultados obtenidos mediante el método de HF (barras gris oscuro) proporcionan energías con desviaciones respecto a los valores experimentales en promedio del 20%, sus resultados son incorrectos para las capas externas. Los errores que se obtienen en las capas internas son esperables ya que los electrones

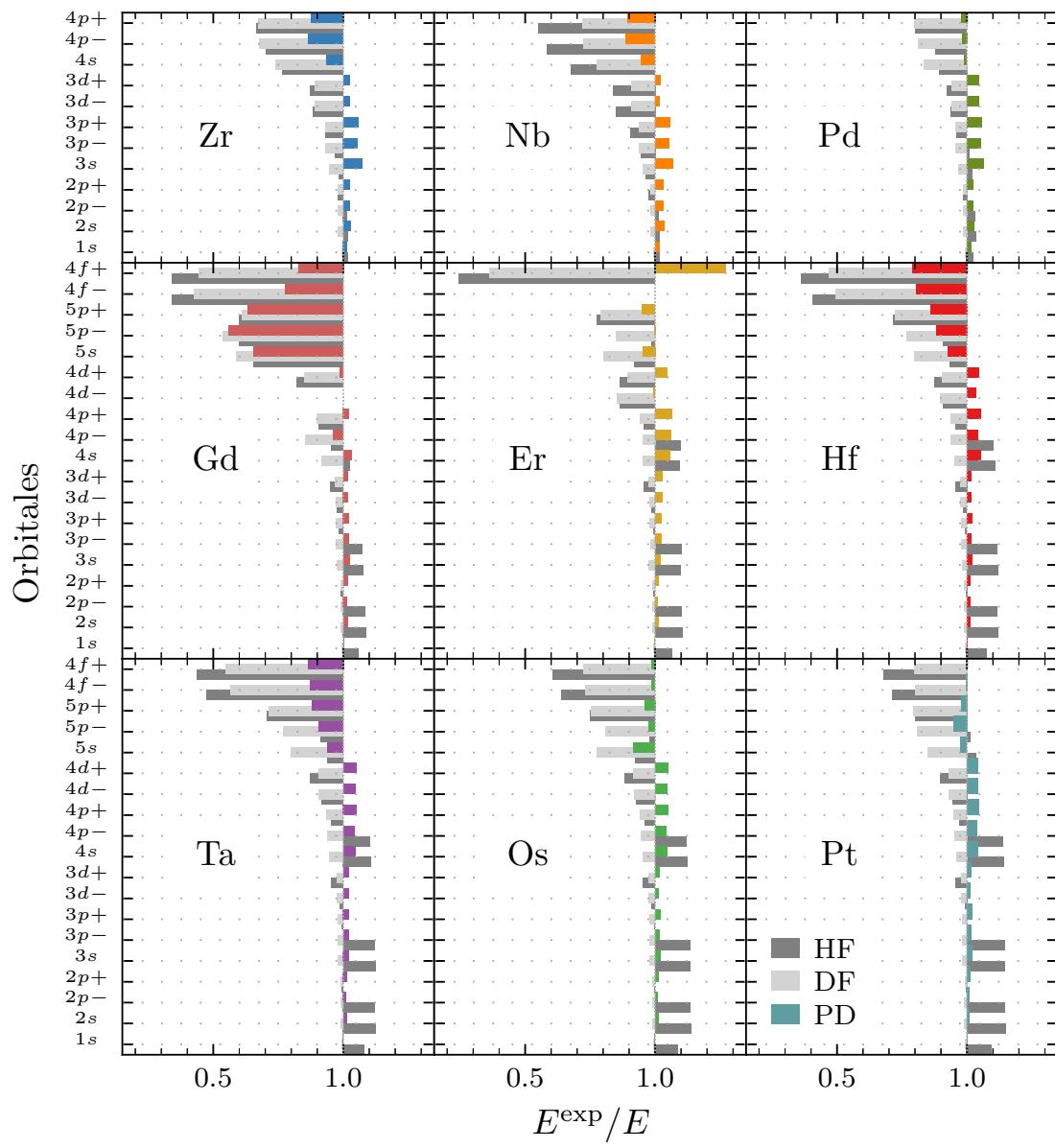


Figure 3.3: Razón  $E^{\text{exp}}/E$  entre energías de ligadura experimentales y teóricas de los blancos de la Tabla 3.1: métodos de Hartree–Fock (barras gris oscuro), Dirac–Fock (barras gris claro), y potencial paramétrico relativista (barras de colores).

están muy cerca al núcleo y tienen velocidades muy altas. En estos casos, los efectos relativistas se hacen dominantes, y no es correcto tratarlos como perturbaciones. Efectivamente, los valores teóricos relativistas Dirac–Fock (barras gris claro) mejoran la descripción de las capas internas de los blancos en forma sistemática. Sin embargo, las discrepancias con los valores experimentales en las capas cercanas a la banda de valencia siguen siendo significativas. Nótese que la aproximación DF reduce las desviaciones de las capas externas pero en todos los casos mantiene la misma relación que HF con los valores experimentales. Este comportamiento es atribuible a los errores en los cálculos de las capas internas, que se propagan, a través del método autoconsistente, hacia las más externas. En promedio, el método DF presenta errores relativos del 16%, con dispersiones máximas del 175%.

El acuerdo entre los resultados teóricos PP relativistas de este trabajo (barras de color) y las mediciones experimentales es, en general, muy bueno. En todos los casos, los resultados obtenidos mediante el método PP describen los datos experimentales con mayor precisión que los valores dados por el método variacional de Hartree–Fock [63] y su versión relativista [190]. En general, el método de potencial paramétrico relativista permite calcular en forma más precisa tanto las capas más internas –donde se esperan los efectos relativistas– como las capas externas. El acuerdo en las energías de enlace obtenidas para los blancos del grupo A es del 4%, a excepción de las capas  $4p\pm$  del Zr y Nb. Los lantánidos del grupo B muestran un acuerdo por debajo del 3%, salvo las subcapas más externas  $5s$ ,  $5p$  y  $4f$  del Gd. Asimismo, los resultados teóricos PP de los metales de transición del grupo C coinciden con los valores experimentales en hasta 3%, excepto las subcapas  $5p$  y  $4f$  de Hf y Ta.

### 3.4.2 Electrones en el gas de electrones libres (FEG)

El cálculo de las energías de ligadura de la Sección anterior se realizó suponiendo los blancos como átomos aislados (gases). Sin embargo, las energías experimentales [189] consideradas para las comparaciones corresponden a mediciones en sólidos (ionización de los electrones ligados). Como es de esperar, las principales discrepancias entre gases y sólidos se encuentran en las capas externas. Los electrones en las órbitas adyacentes a la banda de conducción en un sólido están débilmente ligados, en

comparación con los electrones en un átomo aislado. Examinando las energías de enlace y funciones radiales calculadas para los blancos pesados, es posible reconocer cuales son las capas de electrones ligados y de valencia. De este modo se determina  $N_e$ , el número de electrones libres en el FEG, que tiene gran relevancia en la física del estado sólido y en los cálculos de poder de frenado que se presentan en la Sección 3.4.3.

El gas de electrones libres está caracterizado por la densidad de electrones  $\rho$  o por el radio de Wigner–Seitz  $r_S$ . El radio de Wigner–Seitz se define como el radio “ocupado” por el átomo en una estructura cristalina y está dado por la relación

$$\frac{4\pi r_S^3}{3} = \frac{1}{\rho}, \quad (3.20)$$

donde  $\rho = N_e n$  depende del número de electrones en la capa de valencia  $N_e$  y la densidad atómica  $n$ . A su vez, el radio de Wigner–Seitz  $r_S$  se encuentra directamente relacionado con la energía de Fermi del blanco  $E_F$ , en unidades atómicas, mediante la relación

$$E_F = \frac{C}{r_S^2}, \quad (3.21)$$

siendo  $C = 1/2 \times (9\pi/4)^{2/3}$ . En definitiva, estas cantidades dependen del número de electrones en la capa de conducción. En este trabajo, el valor de  $N_e$  de cada blanco se infiere de los cálculos relativistas de energías de ligadura y funciones radiales.

Los valores de  $N_e$ ,  $r_S$  y  $E_F$  sugeridos mediante los resultados teóricos PP se presentan en la Tabla 3.5 para los nueve blancos pesados. El número de electrones en el FEG de estos átomos se ilustran en las Figs. 3.1 y 3.2 con líneas verticales discontinuas, y separan las capas ligadas de las de conducción. Mientras que las líneas horizontales de las figuras corresponden a los valores de la energía de Fermi  $E_F$ . Los radios de Wigner–Seitz teóricos de Zr, Nb, Hf y Ta se comparan con datos experimentales disponibles  $r_S^{\text{exp}}$ , los cuales se derivan de la función de pérdida de energía óptica [191–194]. Los cálculos PP tienen un acuerdo superior al 5% con estos valores. Por otro lado, los números de electrones en el FEG  $N_e$  de los lantánidos –Gd y Er– y del resto de los metales de transición –Pd, Os y Pt– aún son sujeto de discusión.

	Zr	Nb	Pd	Gd	Er	Hf	Ta	Os	Pt
$Z$	40	41	46	64	68	72	73	76	78
$n$	6.52	8.57	12.02	7.90	9.07	13.3	16.7	22.6	21.5
$N_e$	4	5	10	10	14	4	5	8	10
$E_F$	0.413	0.569	1.03	0.602	0.793	0.425	0.569	0.921	1.02
$r_S$	2.11	1.80	1.33	1.75	1.52	2.08	1.80	1.41	1.35
$r_S^{\text{exp}}$	2.18	1.72				2.07	1.73		

Tabla 3.5: Parámetros teóricos de FEG propuestos para los blancos de la Tabla 3.1: carga nuclear  $Z$ , la densidad atómica  $n$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), número de electrones  $N_e$  en el FEG, energía de Fermi  $E_F$  (a.u.) y radio de Wigner–Seitz  $r_S$  (a.u.). Datos experimentales:  $r_S^{\text{exp}}$ .

Los valores dados en la Tabla 3.5 se definen mediante el análisis de las energías de ligadura y orbitales radiales. Por ejemplo, en el átomo de zirconio, los electrones de las capas  $4d$  y  $5s$  son los más débilmente ligados. Respecto a la capa  $4p$ , que es la capa interna más cercana, los electrones más externos tienen energías de ligadura entre 6 y 10 veces menor. Si se examinan los valores  $\langle r \rangle_{nl\pm}$  correspondientes, los orbitales  $4d\pm$  y  $5s$  se ubican en la región externa ( $r > 3$  a.u.), mientras que los orbitales  $4p\pm$  se ubican en  $r \approx 1.34$  a.u., mucho más cerca del núcleo. Así, exclusivamente desde el punto de vista atómico, se puede inferir que estos cuatro electrones pertenecen al FEG cuando el blanco se encuentra en estado sólido. Una vez definido  $N_e$ , se evalúa el radio de Wigner–Seitz y la energía de Fermi.

En el caso de Ta, resultados experimentales recientes de Roth *et al-* [197] sugieren un radio de Wigner–Seitz igual a 1.15 a.u. y una energía de Fermi de 1.39 a.u.. Estos valores se corresponden a  $N_e = 19$ , lo que incluiría a los 14 electrones de la capa  $4f$ . El análisis de los cálculos relativistas presentes ubican sólo  $N_e = 5$  electrones en la capa de valencia, lo que resulta en valores  $r_S = 1.80$  a.u. y  $E_F = 0.57$  a.u. (Tabla 3.5). Los parámetros experimentales del FEG de Roth y colaboradores describen bien las secciones eficaces de frenado pero sólo a bajas energías. Por otro lado, los resultados teóricos de fuerza de frenado, basados en los valores de  $N_e$  obtenidos con potenciales paramétricos relativistas, permiten describir de forma correcta el frenado en una región de energías más amplia. Más detalles de esta discusión se verán en la Sección 3.4.3.b.

El análisis de la estructura de los lantánidos arroja interesantes resultados. En el caso de gadolinio (el estudio de Er es análogo), los electrones  $4f$  tienen energías muy cercanas a los electrones de las capas externas  $5d$  y  $6s$ . Los valores medios  $\langle r \rangle$  de los electrones  $4f$  muestran que estos se encuentran localizados cerca del núcleo ( $r \approx 0.9$  a.u.), mientras que los valores medios  $\langle r \rangle$  de los orbitales  $5d\pm$  y  $6s$  se ubican en  $r > 2.5$  a.u.. Esto hace supone que los electrones  $4f$  tienen una especie de carácter dual; por un lado, están localizados cerca del núcleo pero, por el otro lado, se encuentran débilmente ligados. De hecho, la pertenencia o no al FEG de los orbitales  $4f$  en lantánidos en estado sólido ha sido tratado en la literatura (por ejemplo, ver [195, 196]) y continúa siendo objeto de discusión. El criterio que se considera aquí para determinar si los electrones  $4f$  pertenecen o no al FEG está dado por el valor de las energías de enlace. Así, en este trabajo, se propone que el número de electrones en el FEG es igual a 10, en lugar de 3. Estos resultados permiten explicar las principales características de mediciones recientes [183] de la fuerza de frenado de protones en Gd a bajas energías [197].

### 3.4.3 Fuerza de frenado

En esta Sección se examina la fuerza de frenado debido al impacto de protones en tres blancos pesados: Hf, Ta y Pt. Se implementan los modelos teóricos descriptos en la Sección 3.3 y los cálculos de estructura de los blancos pesados presentados en las Secciones 3.4.1 y 3.4.2.

Las contribuciones de los electrones ligados a las secciones eficaces totales se obtienen mediante el método SLPA, que considera las contribuciones de cada subcapa electrónica  $nl$  en forma independiente. Este modelo sólo requiere conocer las densidades radiales orbitales y las energías de ligadura del blanco. Las energías provistas en la Sección 3.4.1 presentan un desdoblamiento de espín-órbita  $nl\pm$ . En el proceso colisional, donde el estado inicial del electrón excitado no es medido, la incertidumbre cuántica en energía  $\Delta E$  fusiona este desdoblamiento. El criterio  $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$  no discrimina a las energías  $E_{nl+} - E_{nl-}$  para valores de tiempos medios de colisión  $\Delta t$  lo suficientemente pequeños. De hecho, a una velocidad de impacto suficientemente alta, se puede esperar que todos los electrones del blanco respondan juntos al paso

de los iones [198, 199]. De trabajos previos en W, Au, Pb y Bi [179], el tiempo de colisión se estima como  $\Delta t \approx \langle r \rangle/v$ , donde  $\langle r \rangle$  y  $v$  son el radio orbital medio y la velocidad de impacto, respectivamente.

### 3.4.3.a Hafnio

En hafnio, el desdoblamiento de espín-órbita de cada subcapa de electrones no se resuelve en la región de energía a la que contribuye la subcapa. Por ejemplo, las energías de ligadura  $4f^-$  y  $4f^+$  de Hf sólo se pueden distinguir para energías de impacto  $E < 0.05$  keV, pero la contribución de la subcapa  $4f$  al frenado total es despreciable para  $E < 40$  keV. Además, los electrones  $5p$  y  $4f$  de Hf tienen energías de ligadura muy parecidas, separadas por tan sólo 1 a.u., y reaccionan como una única capa para energías impacto  $E > 40$  keV. Este fenómeno se conoce como apantallamiento entre subcapas. A mayores energías, también se observan apantallamientos en las capas más internas, aunque su efecto en la sección eficaz es menor. Así, los electrones  $nl\pm$  responden al paso de iones como un gas de electrones con densidad  $\delta_{nl}(r)$  y energía de enlace media  $E_{nl}$ . Esta característica es importante dentro de los cálculos de SLPA porque incluye explícitamente el apantallamiento entre electrones con la misma energía de enlace.

En la Fig. 3.4 se muestran las secciones eficaces teóricas de fuerza de frenado debido al impacto de protones en Hf. Las contribuciones que surgen de los electrones de valencia (FEG) y los electrones ligados se presentan por separado. La sección eficaz total es la suma de ambos términos y se ilustra con línea roja. La energía mínima en la que aparecen las excitaciones de plasmones es aproximadamente 37 keV y se esquematiza con una línea vertical punteada. Las contribuciones del FEG se obtienen de implementar el modelo SPCC (línea discontinua celeste) hasta el umbral de plasmones, mientras que para energías  $E > 37$  keV se utiliza el formalismo dieléctrico ML (línea sólida celeste). Los resultados dados por el método SLPA para la contribución de las capas internas  $1s$ - $4f$ , cuando se considera el apantallamiento entre las subcapas  $4f$  y  $5p$ , se muestran con línea sólida verde. Debajo del umbral de excitaciones de plasmones, la sección eficaz total resulta de sumar los valores dados por el modelo SPCC (FEG) y la SLPA. Por encima del umbral, se tiene la curva

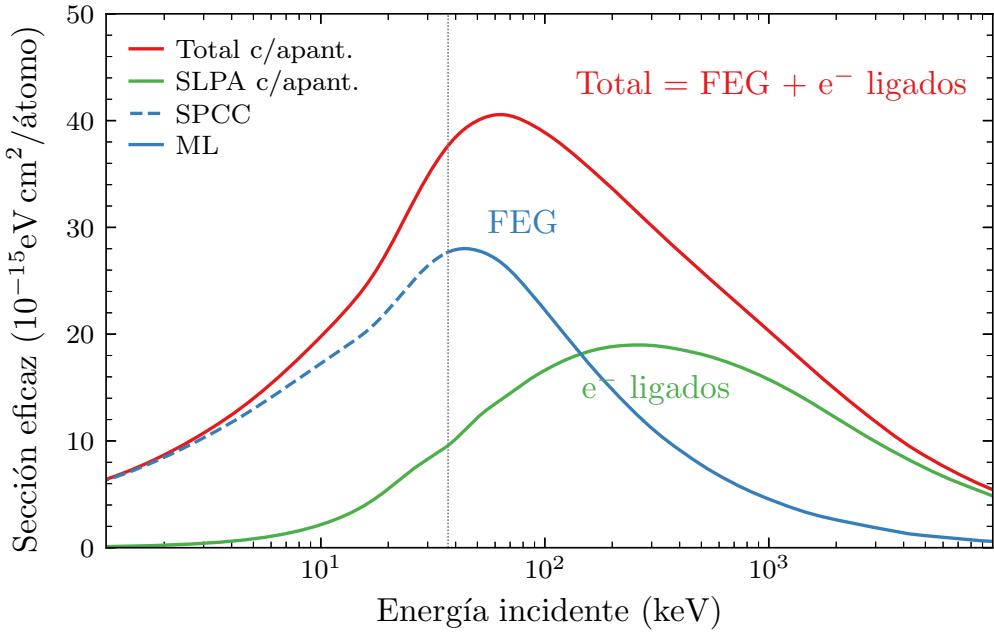


Figure 3.4: Secciones eficaces teóricas de frenado de protones en Hf: contribuciones del FEG (líneas celestes), los electrones ligados (líneas verdes) y totales (líneas rojas).

total que corresponden a la adición de los valores dados por el formalismo ML (FEG) y la SLPA con apantallamiento de intercapas. Por simplicidad, de aquí en más, la combinación de modelos de pérdida de energía debido al FEG y los electrones ligados se denomina modelo combinado.

La Fig. 3.5 presenta los resultados del modelo combinado cuando el blanco se describe mediante cálculos relativistas (R, línea sólida) y no relativistas (NR, línea discontinua). Estos valores se obtienen de implementar el método combinado con energías de ligadura y densidades orbitales radiales resultantes de utilizar los métodos PP y HF, respectivamente. Los resultados teóricos presentes se comparan con dos conjuntos de datos experimentales [8, 200], dos modelos teóricos y dos aproximaciones semi-empíricas (no relativistas). Las curvas que se obtienen del código CASP5.2 de Grande y Schiawietz [201, 202] y el código DPASS de Sigmund y Schinner [203] se muestran con líneas punteada y raya-punto, respectivamente. También se incorporan los valores semi-empíricos de SRIM [204] y de las tablas ICRU49 [205]. Estos modelos

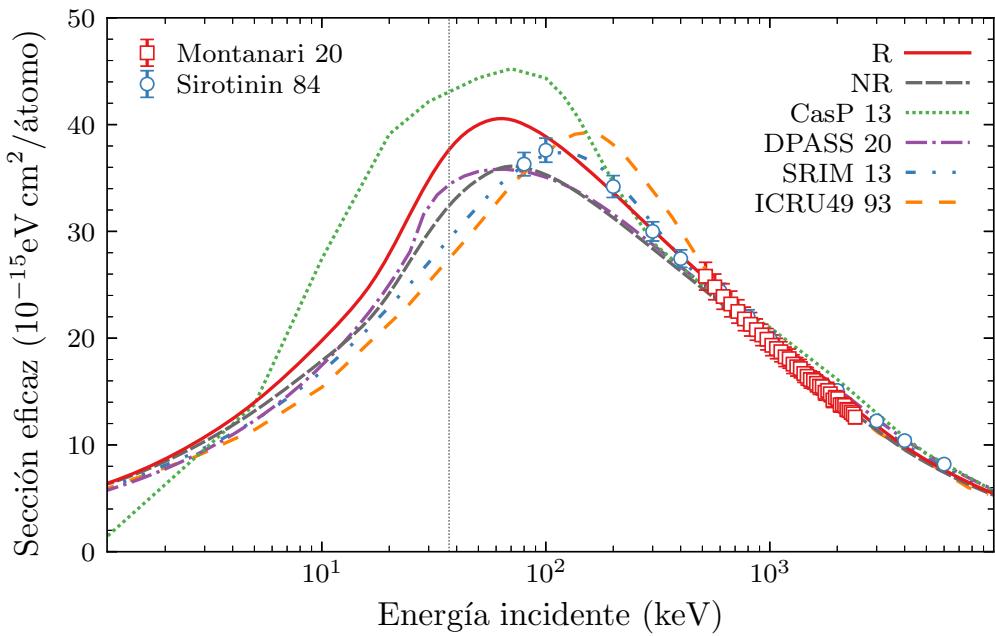


Figure 3.5: Secciones eficaces de frenado total teóricas, semiempíricas y experimentales de Hf.

representan el estado del arte en la pérdida de energía por iones.

El máximo de la sección eficaz obtenido con el modelo combinado relativista ocurre a  $\sim 65$  keV y tiene una amplitud aproximada de  $40 \times 10^{-15}$  eV cm $^2$ /átomos. El modelo combinado relativista tiene muy buen acuerdo con las mediciones disponibles, a excepción de una única medida a 80 keV de los datos de Sirotinin. La descripción no relativista subestima el frenado para valores de energía entre 100 y 400 keV. El modelo semi-empírico SRIM sigue los valores de Sirotinin y sugiere un máximo de menor amplitud a una energía de impacto igual a 115 keV. Se observa un buen acuerdo entre los cálculos no relativistas y el modelo DPASS que también es no relativista. Serán necesarias mediciones en la región de energía de impacto comprendida entre 30 y 300 keV para protones en Hf para corroborar los cálculos presentes.

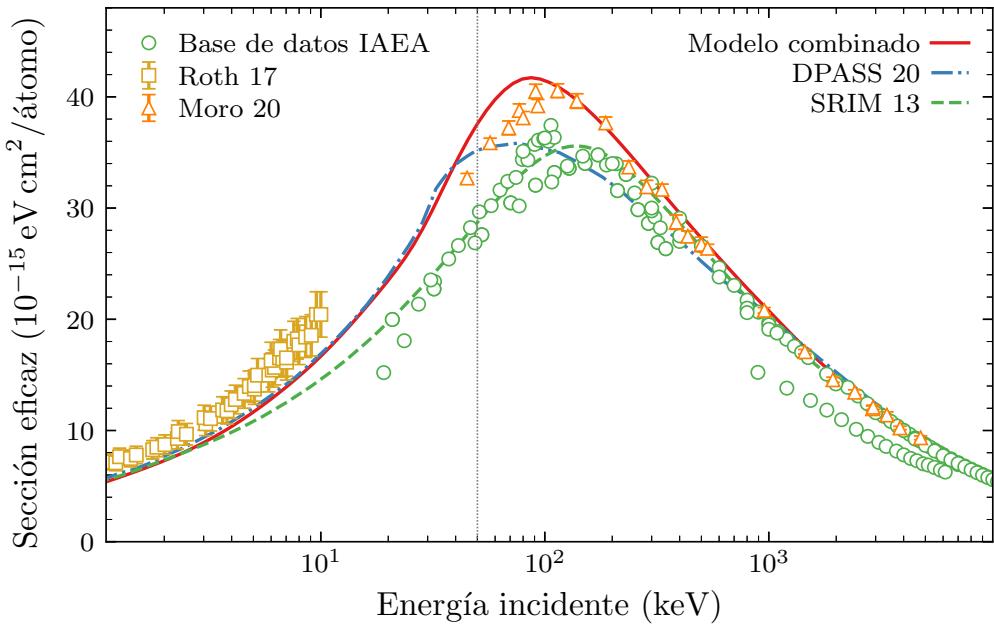


Figure 3.6: Secciones eficaces de frenado total teóricas, semiempíricas y experimentales de Ta.

### 3.4.3.b Tantalo

Un estudio análogo al presentado para Hf se realiza para examinar la fuerza de frenado de protones en átomos de tantalio calculados con el método de potencial paramétrico relativista. Nuevamente, las contribuciones debido a las capas de valencia se estudian utilizando el modelo SPCC (para energías por debajo del umbral de excitaciones de plasmones) y el formalismo dieléctrico de Mermin-Lindhard (para energías por encima del umbral de excitaciones de plasmones). La fuerza de frenado debido a los electrones de capas ligadas  $1s\text{-}4f$  se calcula por separado por medio de la SLPA.

La sección eficaz teórica de poder de frenado total debido al impacto de protones, que se obtiene con el modelo combinado, se muestra con línea sólida en la Fig. 3.6 para Ta. Los valores teóricos presentes se comparan con mediciones experimentales (símbolos) recientes [197, 200, 206–212], y con las curvas resultantes del método

DPASS (línea punto-rayo) y del modelo semi-empírico SRIM (línea discontinua). A bajas energías, los resultados teóricos del modelo combinado subestiman las mediciones de Roth *et al.* [197]. Esta discrepancia puede deberse a la diferencia entre los valores de la energía de Fermi considerados en estos experimentos y los cálculos presentes. Como se vió en la Sección 3.4.2, el primero es casi 2.5 veces mayor al segundo. Para energías mayores a 100 keV, los cálculos presentes coinciden con las recientes mediciones de Moro *et al.* [206]. La amplitud máxima de los resultados teóricos concuerda con estos datos experimentales, aunque la energía de impacto en la que ocurre es ligeramente menor. Las mediciones de Moro y colaboradores difieren de los datos experimentales previos para energías cercanas y mayores al umbral de excitación de plasmones (línea vertical punteada). El modelo SRIM no tiene en cuenta estos últimos aspectos, ya que sólo incorpora los valores experimentales disponibles al momento de su publicación [207]. Tanto las curvas de DPASS como SRIM tienen máximos de aproximadamente  $35 \times 10^{-15}$  eV cm<sup>2</sup>/átomos, que están 20% por debajo del máximo calculado por el modelo combinado. Por otro lado, las energías incidentes donde estos máximos ocurren tienen una dispersión en promedio de 20% respecto a los cálculos presentes.

### 3.4.3.c Platino

Por último, se calcula la fuerza de frenado de protones en platino. Los valores teóricos dados por el modelo combinado junto a la descripción relativista del blanco se muestra con líneas sólidas en la Fig. 3.7. En la figura también se ilustran datos experimentales (símbolos) [206, 207, 213–215] y curvas de los modelos DPASS y SRIM. Los datos experimentales se separan en dos grupos: las mediciones recientes [206, 213–215], realizadas en la última década, y los datos experimentales más antiguos [200, 207, 209, 211, 212, 216–218]. Los resultados teóricos presentes, que resultan de implementar los métodos SPCC, ML y SLPA, coinciden muy bien con las mediciones recientes en todo el rango de energías. Todos los resultados de mediciones antiguas (incluyendo los resultados SRIM, que se basan en estas), producen valores que subestiman a los resultados actuales hasta en un 30%. El máximo de las secciones eficaces de frenado dadas por el método DPASS y el modelo combinado ocurre a energías de

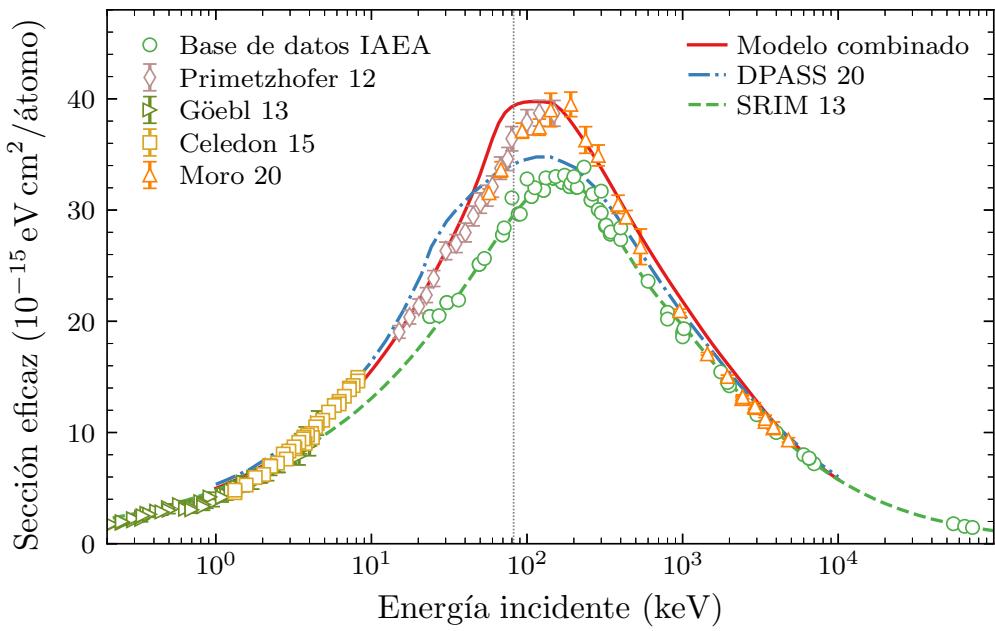


Figure 3.7: Secciones eficaces de frenado total teóricas, semiempíricas y experimentales de Pt.

impacto similares, aunque la amplitud de la curva no relativista DPASS es aproximadamente 20% más pequeña.

# Chapter 4

## Excitación por impacto de electrones: optimización Bayesiana

### 4.1 Introducción

El análisis de observaciones espectroscópicas es la única herramienta disponible para el diagnóstico de plasmas astrofísicos y de laboratorio. El modelado e interpretación de dichas observaciones requiere de una extensa variedad de datos de estructura atómica. Los cálculos de niveles de energía de átomos y sus iones son utilizados como guía para identificar a las líneas espectrales observadas, mientras que sus intensidades requieren el cálculo de probabilidades de transición colisionales y probabilidades. El modelo colisional-radiativo resultante precisa de coeficientes de tasa de diversos procesos. En particular, la excitación por impacto de electrones determina en gran medida la distribución de la población emisora dentro de un estado de carga.

La excitación por impacto de electrones en iones sigue siendo una de las tareas más desafiantes en la física de colisiones. Existe una gran variedad de métodos teóricos, desde perturbativos hasta completamente cuánticos [15–18], que permiten calcular probabilidades de transición entre todos los estados ligados del blanco. Numerosos trabajos [219–221] han probado que la representación precisa de la estructura atómica es necesaria para describir este proceso, particularmente para átomos neutros y de

bajo grado de ionización. El cálculo correcto de estructura atómica debe incluir, en primer lugar, la interacción entre diferentes configuraciones (CI). Por otro lado, las correlaciones no se producen solamente entre estados ligados. El acoplamiento al continuo tiene importantes consecuencias, como se ha demostrado en diversas investigaciones [222–224]. Para tomar en cuenta estos efectos se requiere introducir centenares de configuraciones (ligadas y continuas), muchas de estas compuestas por decenas de términos y centenas de niveles. Una forma de realizar este procedimiento de modo efectivo, consiste en incluir, además de los estados “espectroscópicos”, una serie de configuraciones llamadas “pseudo-estados”, que usualmente consisten en funciones analíticas parametrizadas. En general, la estructura atómica resultante se ajusta manualmente. Esta tarea requiere de una gran destreza, que sólo puede ser adquirida por la experiencia y el trabajo repetitivo de ensayo y error.

Si bien podría pensarse que las dificultades aumentan con el estado de ionización, esto no es así. Cuanto más alta es la carga de un ion, su estructura se asemeja mayormente a la hidrogénica. Por ende, los niveles están más separados y las energías toman valores más altos, lo que reduce significativamente el aporte relativo de los efectos de correlación. En este capítulo se trata el problema de optimización de estructuras atómicas en procesos de excitación por impacto de electrones para un caso particularmente complejo: el de átomos neutros. Estos procesos se calculan mediante el sofisticado método de *R*-matrix con pseudo-estados (RMPS) –considerado el estado del arte– del que señalaremos algunos detalles en la próxima sección. Para estimar la precisión de los modelos de la estructura, las secciones eficaces resultantes son comparadas con valores de referencia en la literatura. Uno de los objetivos planteados en esta Tesis consiste en proponer un proceso de optimización sistemático, sin intervención manual. Para ello, se introducen, a la metodología empleada en colisiones atómicas, herramientas ampliamente usadas en el campo del aprendizaje automatizado. En particular, se utiliza la optimización Bayesiana mediante procesos Gaussianos.

En este capítulo se estudia el átomo de berilio. Debido a su baja contaminación en el plasma y baja retención de combustible, el berilio ha sido elegido como el elemento que recubrirá la primera pared del reactor de fusión ITER [225, 226]. Además, este se encuentra presente en numerosos sistemas estelares y es utilizado como marcador

en simulaciones para el diagnóstico de estrellas [227]. De allí surge el extenso interés que ha suscitado [220, 221, 228–232].

## 4.2 Método de *R*-Matrix

La idea central de la teoría de *R-Matrix* [16, 233, 234] consiste en asumir que el problema de dispersión de electrones en blancos atómicos se puede dividir en dos regiones (interna y externa), tal como se ilustra en la Fig. 4.1. El radio  $a$ , denominado borde de la matriz  $R$ , se elige de manera tal que

$$P_{nl}(r) \approx 0, \quad r \geq a, \quad (4.1)$$

donde  $P_{nl}$  son los orbitales radiales reducidos usados para construir los estados ligados del blanco atómico. En la región interna,  $0 \leq r \leq a$ , el electrón incidente/dispersado es indistinguible de los  $N$  electrones del blanco. Allí, los efectos de intercambio y correlación electrónica entre el electrón dispersado y los  $N$  electrones del blanco son importantes. Esencialmente, el problema se reduce a un cálculo de estructura atómica para  $(N+1)$  electrones, y las funciones de onda de este sistema se construyen combinando un conjunto ortonormal completo de funciones de un electrón ligadas y continuas. La región externa de la matriz  $R$ , a su vez, consta de dos partes. En la más interna, las ecuaciones que determinan el comportamiento del electrón libre se resuelven completamente despreciando los efectos de intercambio con los electrones internos del blanco. En la externa, se asumen condiciones asintóticas de onda Coulombiana saliente.

Como establece la Ec. (4.1), las funciones ligadas tienen amplitud cero en el borde de la matriz  $R$ , mientras que las funciones continuas satisfacen determinadas condiciones de borde. Las funciones de onda del sistema de  $(N + 1)$  electrones se clasifican en dos: continuas y de captura. Las funciones de onda de captura se conforman sólo de funciones ligadas de un electrón. Estas posibilitan que el electrón libre se encuentre temporalmente capturado por el blanco, lo que da lugar a importantes efectos de resonancia, que suelen dominar la región de bajas energías

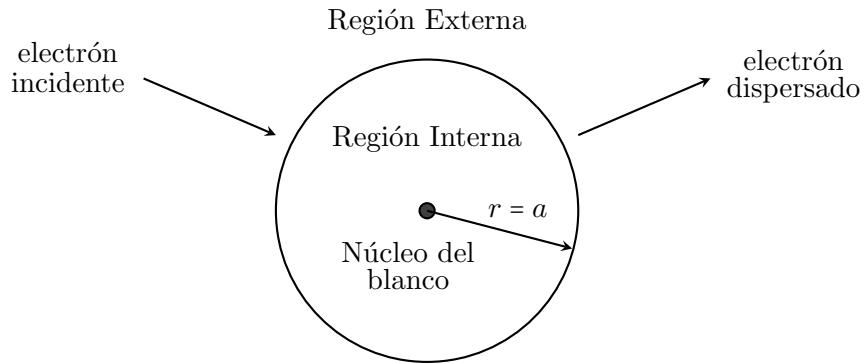


Figure 4.1: Regiones del espacio de configuraciones implementados en el método *R*-Matrix.

de impacto.

El conjunto de funciones de onda ( $N+1$ ) se resuelven diagonalizando el Hamiltoniano del sistema con las que se obtienen las bases de *R*-Matrix. Luego, para cada valor de energía, se calcula la matriz  $R$  correspondiente, que incorpora las condiciones de borde. Las soluciones de la región asintótica se hacen coincidir con la matriz  $R$  en  $r = a$ . Así, se obtienen las matrices  $K$  con las cuales se calculan las matrices de transición  $T$ , y de ellas, las secciones eficaces. Como puede inferirse, la teoría de *R*-Matrix es muy extensa y compleja. En el Apéndice B se presentan algunos detalles sobre la representación de las funciones de onda en las regiones interna y externa, y la resolución de las ecuaciones acopladas resultantes. Al lector interesado en indagar los aspectos particulares de la teoría, se sugiere el libro de referencia de P. G. Burke [16].

Como se señaló anteriormente, en blancos neutros o de bajo grado de ionización, es necesario representar la estructura atómica en forma precisa. Esto incluye los estados ligados, estados doblemente excitados (estados de Rydberg) y estados del continuo. Para introducir en forma efectiva estos últimos se recurre al método de pseudo-estados, que incluye orbitales analíticos en la expansión del sistema electrónico ( $N + 1$ ). Esta técnica permite incorporar cientos o miles de estados en los cálculos, sin necesidad de calcular explícitamente cada uno de ellos. La combinación de la

aproximación de pseudo-estados con el método de *R-Matrix* se denomina *R-Matrix* con pseudo-estados (*RMPS*). El método *RMPS* que se usa aquí emplea pseudo-orbitales de Laguerre no ortogonales

$$P_{nl}(r) = N_{nl}(\lambda_{nl}Zr)^{l+1}e^{-\lambda_{nl}Zr/2}L_{n+l}^{2l+1}(\lambda_{nl}Zr), \quad (4.2)$$

donde  $z = Z - N + 1$ , siendo  $Z$  la carga nuclear atómica y  $N$  es el número de electrones del blanco, las funciones  $L_{n+l}^{2l+1}$  son los polinomios asociados de Laguerre y  $N_{nl}$  es una constante de normalización. Los pseudo-orbitales se ortogonalizan entre ellos y con los orbitales espectroscópicos del blanco. La inclusión de los pseudo-orbitales en el método de *R-Matrix* contiene, además, correcciones en la base del continuo (ver detalles en la Sección 6.2 de la Ref. [16]).

### 4.2.1 Implementación numérica

El método *R-Matrix* tiene diversas implementaciones numéricas. En este trabajo, se usa el paquete de códigos *Belfast Atomic R-matrix*, desarrollado por N. R. Badnell [235]. La Fig. 4.2 esquematiza un diagrama de flujo simplificado de los códigos que se utilizan. El cálculo inicial consiste en determinar la estructura del blanco. Luego, la región interna se resuelve por partes:

- STG1 - Genera los orbitales radiales que forman la base para representar el continuo del sistema de  $(N + 1)$  electrones.
- STG2 - Realiza los cálculos de álgebra angular y genera los elementos de matriz del sistema  $(N + 1)$  en el acoplamiento  $LS$ .
- STG3 - Construye el Hamiltoniano del sistema de electrones  $(N + 1)$  y lo diagonaliza.

Todos estos programas tienen versiones paralelizadas [236–238]. El paquete de códigos NX [239] (del inglés *no exchange*) permite realizar cálculos a más altas energías –donde se deben incluir valores de momentos angulares mayores– de manera eficiente, despreciando el intercambio entre los electrones. Este paquete también

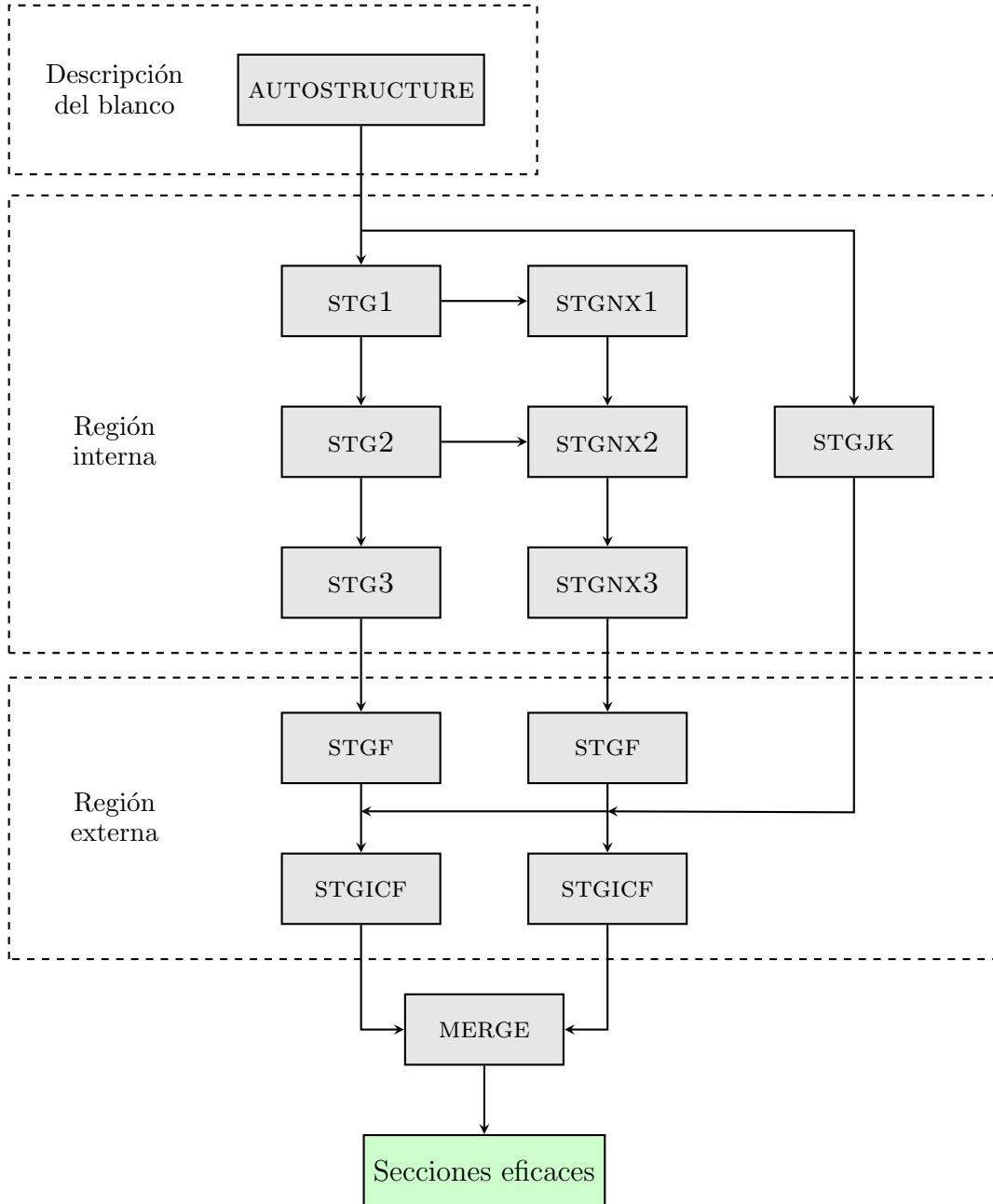


Figure 4.2: Diagrama de flujo de códigos que implementan el método de *R*-Matrix.

está compuesto por tres partes, algunas de ellas (las más demandantes desde el punto de vista computacional) están paralelizadas. Los códigos de la región interna emplean el esquema de acoplamiento *LS*. El código STGJK es una etapa del cálculo opcional, que convierte los resultados de la región interna al esquema de acoplamiento intermedio [240]. Finalmente, la región externa y asintótica del método se resuelve utilizando los códigos STGF [241] (acoplamiento *LS*, términos) y STGICF (acoplamiento *JII*, niveles). Estos programas permiten calcular las secciones eficaces en la grilla de energías de forma paralela [236, 242].

## 4.3 Descripción del blanco

La función de onda del sistema de  $N$  electrones del blanco se expresa mediante la expansión de interacción de configuraciones (CI),

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j^n c_{ji} \phi_j(\mathbf{r}),$$

donde  $n$  es el número finito de configuraciones electrónicas relevantes en la aproximación,  $\phi_j$  son los determinantes de Slater correspondientes a cada configuración, y los coeficientes se obtienen resolviendo la ecuación  $H\Phi_i = E_i\Phi_i$ . En sistemas complejos de múltiples electrones, el problema se puede reducir considerablemente incluyendo potenciales modelos. Particularmente en este trabajo, la estructura del blanco se obtiene utilizando el código AUTOSTRUCTURE [243] de N. R. Badnell.

### 4.3.1 Potenciales modelo

Dentro de la aproximación de electrón activo, la parte radial de los orbitales que componen cada función  $\phi$  se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger radial de un electrón,

$$\left[ \frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{nl}(\lambda_{nl}, r) + E_j \right] P_{nl}(r) = 0,$$

donde  $V_{nl}$  es un potencial modelo paramétrico, que puede ser ajustado variando el conjunto de parámetros de escala  $\boldsymbol{\lambda} = \{\lambda_{nl}\}$ , y cumple con las condiciones de borde

$$\lim_{r \rightarrow 0} V(r) \sim -\frac{Z}{r}, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} V(r) \sim -\frac{Z - N}{r}. \quad (4.3)$$

Se ha propuesto un gran número de potenciales modelo para calcular la estructura de blancos atómicos mediante parámetros ajustables [22–31]. En este trabajo se emplea el potencial de orbitales tipo Slater (STO) propuesto por Burgess [244], que está dado por

$$V_{n_il_i}^{\text{STO}}(r) = -\frac{1}{r} \left\{ Z - \sum_j (q_{n_j l_j} - \delta_{n_il_i, n_j l_j}) \left[ 1 - \frac{e^{-\rho_{n_j l_j}}}{2n_j} \sum_{m=0}^{2n_j-1} \frac{(2n_j - m)}{m!} \rho_{n_j l_j}^m \right] \right\}. \quad (4.4)$$

donde  $q_{n_j l_j}$  es el número de electrones en la  $j$ -ésima subcapa  $n_j l_j$  y la densidad de carga del orbital correspondiente está dada por

$$\rho_{n_j l_j} = \frac{2\lambda_{n_il_i} r}{n_j} \left[ Z - \frac{1}{2} (q_{n_j l_j} - 1) - \sum_{i < j} q_{n_il_i} \right], \quad (4.5)$$

siendo  $\lambda_{n_il_i}$  el parámetro de escala que permite ajustar el potencial.

En general, en átomos alcalinos y alcalinotérreos, los efectos de correlación entre los electrones de valencia y los internos (carozo) suelen ser significativos y deben ser considerados [219, 245]. Existen diversas aproximaciones que permiten incluir estos efectos [246–249]. En este trabajo se introducen los potenciales de polarización de Norcross [250], cuya expresión matemática es

$$V_l^{\text{pol}}(r) = -\frac{\alpha_l}{r^4} \left[ 1 - e^{-\left(\frac{r}{\rho_l}\right)^6} \right], \quad (4.6)$$

donde  $\alpha_l$  es un parámetro correspondiente a la polarizabilidad y  $\rho_l$  es un parámetro de ajuste.

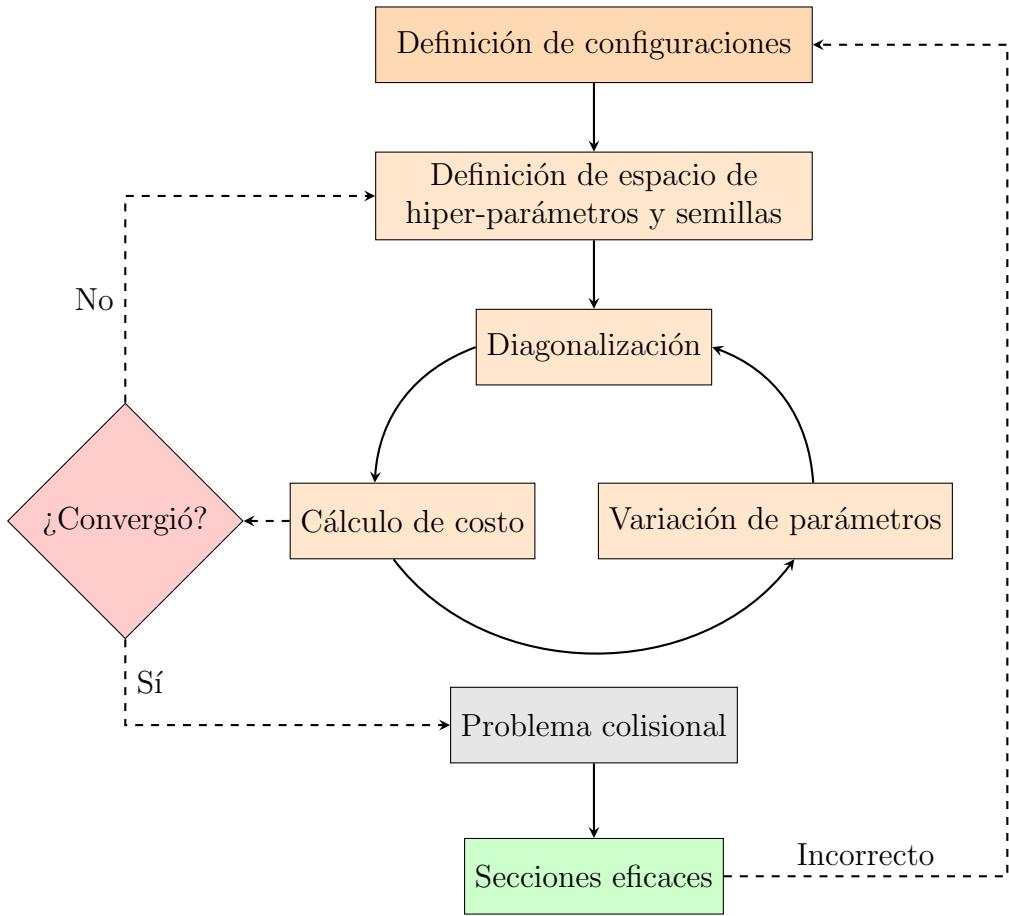


Figure 4.3: Diagrama de flujo de la optimización del blanco en la excitación por impacto de electrones con el método de *R*-Matrix.

## 4.4 Optimización de la estructura atómica

El procedimiento de optimización de la estructura de un blanco atómico en el marco del problema de excitación por impacto de electrones se muestra en la Fig. 4.3. En primer lugar, se eligen las configuraciones electrónicas apropiadas para describir en forma precisa los estados de interés. Estas determinan el número de parámetros  $\lambda_{nl}$  que definen el problema. Por ejemplo, suponiendo que se desea calcular la estructura electrónica de un ión con dos electrones; si las configuraciones que se incluyen para

tal fin son  $1s^2$ ,  $1s2s$  y  $1s2p$ , entonces, el número de parámetros resultantes serán tres:  $\lambda_{1s}$ ,  $\lambda_{2s}$  y  $\lambda_{2p}$ . En general, el conjunto de parámetros utilizados tiene una dependencia casi lineal con el número de configuraciones. Para un blanco dado, el conjunto de parámetros contiene al menos un par de decenas de elementos. Por lo tanto, es conveniente seleccionar inicialmente un grupo reducido para variar y optimizar la estructura. Así, la siguiente etapa de la optimización consiste en seleccionar el grupo de elementos que se varían para ajustar ciertos observables.

El Hamiltoniano del sistema de  $N$  electrones del blanco, que depende de los parámetros elegidos (a través de los potenciales modelos) se resuelve numéricamente. Al igual que en la optimización del potencial DIM vista en el Capítulo 1, se define una función de costo  $J$  que consiste en la suma de los errores relativos de ciertos observables de interés, los cuales se comparan con valores de referencia. Los parámetros se varían cuidadosamente para minimizar la función de costo. Este procedimiento se repite hasta encontrar una convergencia satisfactoria. Si el proceso no conduce a un valor mínimo de la función de costo, es posible que los parámetros elegidos no sean los apropiados. En este caso se debe reiniciar el procedimiento eligiendo otro grupo, o cambiando sus valores iniciales. Por el contrario, si el mínimo de la función de costo es satisfactorio se procede a resolver el problema colisional, ilustrado en el esquema de la Fig. 4.2. Al finalizar el cálculo, si el comportamiento de las secciones eficaces o coeficientes de tasa resultantes no es correcto, el proceso de optimización se reinicia; es necesario analizar los valores obtenidos y modificar el modelo para corregir los resultados incorrectos.

#### 4.4.1 Elección de configuraciones electrónicas

La elección de las configuraciones electrónicas del blanco, que se muestra en la parte superior del diagrama de flujo de la Fig. 4.3, constituye una de las partes más importantes de la optimización. A continuación, se estudia la influencia que estas tienen en el cálculo colisional, variando el número y tipo de configuraciones elegidas manteniendo constantes al resto de los parámetros. Para ilustrar la importancia de las configuraciones electrónicas en el problema de optimización, tomaremos como ejemplo particular el átomo de berilio, que es un caso que presenta singulares dificultades.

Implementando el método de *R*-Matrix descripto en la Sección 4.2, se realizan cálculos de excitación por impacto de electrones empleando cuatro modelos de estructura atómica. Estas estructuras surgen de tres grupos de configuraciones distintas. En el primer cálculo (6-cfg), se consideran

$$2s^2, 2s2p, 2s3s, 2s3p, 2s3d, + [2p^2] . \quad (4.7)$$

En el segundo caso (13-cfg), se incorporan las configuraciones

$$2s4s, 2s4p, 2s4d, 2s4f, + [2p3s, 2p3p, 2p3d] . \quad (4.8)$$

Mientras que en la tercera estructura (27-cfg), también se consideran las siguientes excitaciones

$$2s5s, 2s5p, 2s5d, 2s5f, 2s5g, + [2p4s, 2p4p, 2p4d, 2p4f] . \quad (4.9)$$

El último cálculo (27-cfg c/PS) es similar al tercer grupo de configuraciones, donde los orbitales espectroscópicos  $5l$  son reemplazados por pseudo-orbitales  $\overline{5l}$ ,

$$2s\overline{5s}, 2s\overline{5p}, 2s\overline{5d}, 2s\overline{5f}, 2s\overline{5g}, + [2p4s, 2p4p, 2p4d, 2p4f] . \quad (4.10)$$

La Fig. 4.4 muestra secciones eficaces de excitación por impacto de electrones de la transición dipolar prohibida  $2s^2 1S \rightarrow 2s3s 1S$  para las estructuras atómicas descriptas mediante 6 (línea de puntos), 13 (línea punto-rayo-punto) y 27 (línea raya-punto) configuraciones electrónicas en la CI. El cálculo de secciones eficaces que se obtienen cuando se usan los pseudo-orbitales se muestra con línea sólida. Los cálculos presentes se comparan con los valores dados por Dipti y colaboradores [251] (línea discontinua), que compilán y promedian resultados obtenidos por cálculos más sofisticados y completos<sup>1</sup>, y se toman como referencia. En la parte superior de la figura se ilustran las energías de todos los términos incluidos en cada cálculo. La

---

<sup>1</sup>R-Matrix con pseudo-estados (RMPS) [221, 228], *time dependent close coupling* [229], *convergent close-coupling* [230, 231], *R*-Matrix con B-splines [220], y el método de potencial óptico complejo [232]

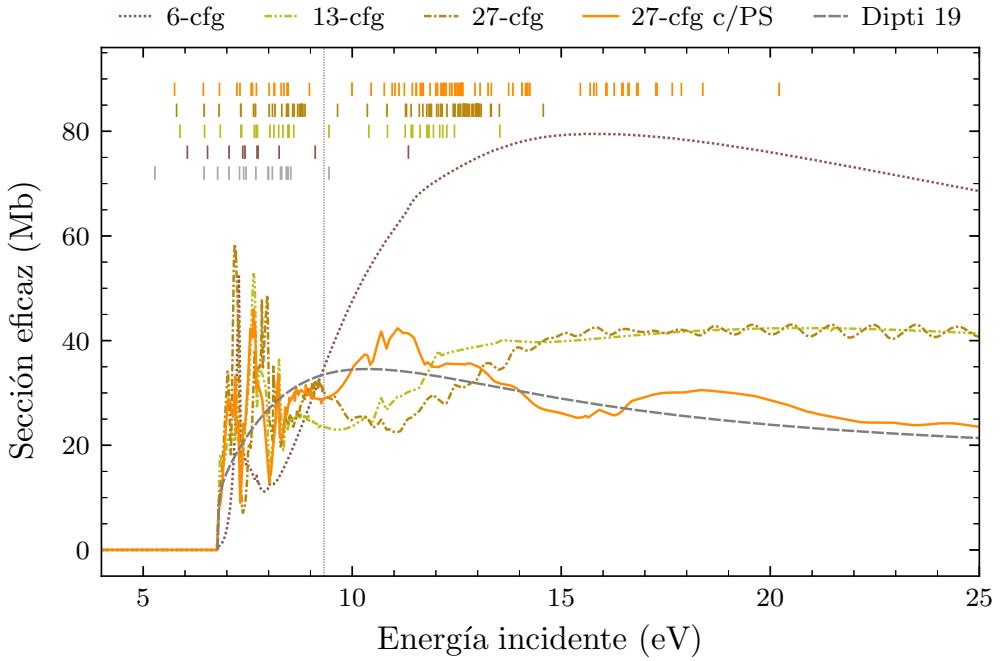


Figure 4.4: Dependencia de la sección eficaz de excitación por impacto de electrones con las configuraciones electrónicas incluidas en la CI (izquierda) y la inclusión de pseudo-estados (derecha) para la transición dipolar prohibida  $2s^2 1S \rightarrow 2s3s 1S$  de Be.

energía del ionización de Be se muestra con una línea vertical. La comparación entre las curvas 6-cfg y 13-cfg muestra claramente el efecto de incluir más estados en la CI. Al introducir una mejor representación de los estados Rydbergs, la sección eficaz mejora notoriamente en la región de energías incidentes mayores a la energía de ionización. Sin embargo, este último efecto no se corrige completamente aumentando el número de configuraciones, lo cual puede verificarse comprobando la similitud entre los cálculos con 13 y con 27 configuraciones. Existe otro efecto a corregir, que es el acoplamiento con el continuo. Para ello se incluyen pseudo-orbitales que artificialmente ocupen regiones energéticas alrededor del límite de ionización, difundiendo en forma progresiva las transiciones de los estados excitados al continuo. En general, con esta metodología se puede lograr que las secciones eficaces tomen los

comportamientos apropiados. Lamentablemente, existen efectos colaterales; como se puede apreciar en la Fig. 4.4, la curva 27-cfg c/PS presenta oscilaciones. Estas se conocen como pseudo-resonancias y se discuten más adelante.

Este ejemplo ilustra claramente la importancia de una elección correcta del número y tipo de configuraciones a incluir en los cálculos colisionales. Como señalamos anteriormente, no existe una metodología sistematizada que indique como proceder correctamente. En algunos casos, se mejora la estructura del blanco pero se introducen pseudo-resonancias. En otros, se obtiene un espectro densamente poblado alrededor del límite de ionización, pero no se logra cubrir regiones de mayor energía. En el peor de los casos, se obtienen secciones eficaces que no responden al comportamiento físico esperado. Podría suponerse que el problema se resuelve incluyendo más configuraciones, pero la mayoría de las veces estas no aportan mejoras significativas, y por el contrario, entorpecen los cálculos e incluso a veces los degradan.

#### 4.4.2 Variación de los parámetros del problema

Una vez determinado el conjunto de configuraciones a incluir en el problema, es necesario optimizar los parámetros correspondientes a los potenciales modelo para lograr la estructura apropiada. Análogamente a lo que acontece con el problema DIM (Capítulo 1), se trata de enormes cantidades de pruebas de ensayo y error, hasta que se logran resultados satisfactorios. Esta tarea puede llegar a insumir meses de trabajo, aún empleando supercomputadoras. Los cálculos en sí se realizan rápidamente, pero la obtención de una estructura adecuada requiere de una gran intuición, dedicación y paciencia. En este último aspecto, las computadoras (a través del aprendizaje automático) superan ampliamente a la labor humana.

Existen diversas razones por las cuales la búsqueda del mínimo de la función de costo, que define el problema de optimización, resulta difícil de automatizar. En primer lugar, la optimización no se realiza sobre una función analítica sino sobre una caja negra, que tiene como valores de entrada los parámetros de los potenciales y como único valor de salida el costo que estos determinan. La caja negra está compuesta por diversas funciones y/o procedimientos: expresión matemática del

potencial modelo  $V(\lambda_{nl})$ , resolución de la ecuación radial de un electrón con dicho potencial paramétrico y evaluación de la función de costo correspondiente. En segundo lugar, la función de costo no es una función analítica, por lo cual no es posible minimizarla utilizando métodos de gradientes.

La primera implementación numérica para la búsqueda del mínimo de la función de costo multidimensional se realizó empleando el método de Powell [252, 253]. Esta aproximación permite encontrar mínimos en la superficie de costo sin necesidad de evaluar derivadas, aunque requiere de una correcta elección de semillas iniciales. En general, estos valores se encuentran utilizando un mapeo de grilla. Esta tarea es computacionalmente costosa si no se cuenta con una estrategia de búsqueda eficiente. La técnica de Powell proporciona una buena metodología para hallar el mínimo de la función de costo, aunque no siempre resulta efectiva ya que suele encontrar mínimos locales. Es posible repetir el cálculo con diferentes semillas para corroborar que el mínimo encontrado es efectivamente el mínimo global. Sin embargo, como se verá más adelante, esto implica un gasto computacional significativo. En particular, el código AUTOSTRUCTURE (AS) de N. R. Badnell [243] usa esta técnica para ajustar los parámetros de escala  $\lambda_{nl}$  de los potenciales modelo del blanco.

#### 4.4.3 Optimización Bayesiana

Para subsanar los problemas señalados anteriormente, se aplica un método de optimización basado en la inferencia Bayesiana, el cual es ampliamente utilizado en el campo del aprendizaje automatizado. Esta técnica [254, 255] se basa en acumular nuevas evidencias para realizar mejores predicciones. La inferencia Bayesiana permite combinar una distribución de probabilidad (previa o conocida) y eventos actuales (evidencia) para obtener una predicción (posterior), que a su vez constituye una nueva distribución de probabilidad. La probabilidad de que ocurra un evento  $A$  dado un evento  $B$  se denomina probabilidad condicional  $P(A|B)$ . Una propiedad fundamental en Estadística se enuncia mediante el teorema de Bayes,

$$P(A|B) = \frac{P(B|A) P(A)}{P(B)}, \quad (4.11)$$

donde  $P(B)$  es la probabilidad de ocurrencia del evento  $B$ ,  $P(A)$  la creencia previa; esto es, que tan probable es que ocurra el evento  $A$  independientemente de la evidencia, y  $P(B|A)$  es la probabilidad de que ocurra  $B$  dado que ocurrió  $A$ . La demostración de este teorema es simple y puede encontrarse en numerosos libros de Estadística. Existen diversas técnicas que permiten definir el siguiente valor a evaluar mediante distribuciones previas/posteriores sobre una función objetivo. En este trabajo se implementa el método de procesos Gaussianos [256]. A continuación se introduce brevemente esta metodología.

#### 4.4.4 Procesos Gaussianos

El teorema de Bayes es fundamental para el desarrollo de la teoría de inferencia Bayesiana mediante procesos Gaussianos. El proceso Gaussiano (GP por sus siglas en inglés) es un método de interpolación que consiste en aproximar una función objetivo mediante una distribución de funciones (ver Apéndice C). El objetivo es obtener los extremos de la función, pero realizando el menor número posible de evaluaciones de la misma. Esto se realiza cuando la función es conocida, pero cada evaluación de ella es muy costosa. Uno de los nombres con que se conoce al GP es “kriging”, que refiere a los trabajos desarrollados en la década del 60 por D. G. Krige, un ingeniero en minería sudafricano pionero en el campo de la geoestadística. Krige desarrolló una teoría que permite encontrar los mejores puntos donde realizar las excavaciones en búsqueda de recursos minerales. Lógicamente, la función es conocida (se excava y se verifica si la mina contiene ese mineral), pero es preferible que todos los esfuerzos estén orientados a determinar con antelación el mejor punto de excavación, minimizando así las evaluaciones (excavando en la menor cantidad de sitios posible).

Existen numerosas reseñas bibliográficas sobre el método GP, que varían desde introducciones generales a desarrollos teóricos completos. Se recomienda, por ejemplo, las Refs. [257, 258]. En esta sección, la optimización Bayesiana mediante procesos Gaussianos se introduce brevemente de forma intuitiva a través de un ejemplo. En este caso, se busca el máximo global de la función objetivo  $f(x)$ , que se ilustra en la figura con una línea discontinua gris. La Fig. 4.5 muestra esquemáticamente el

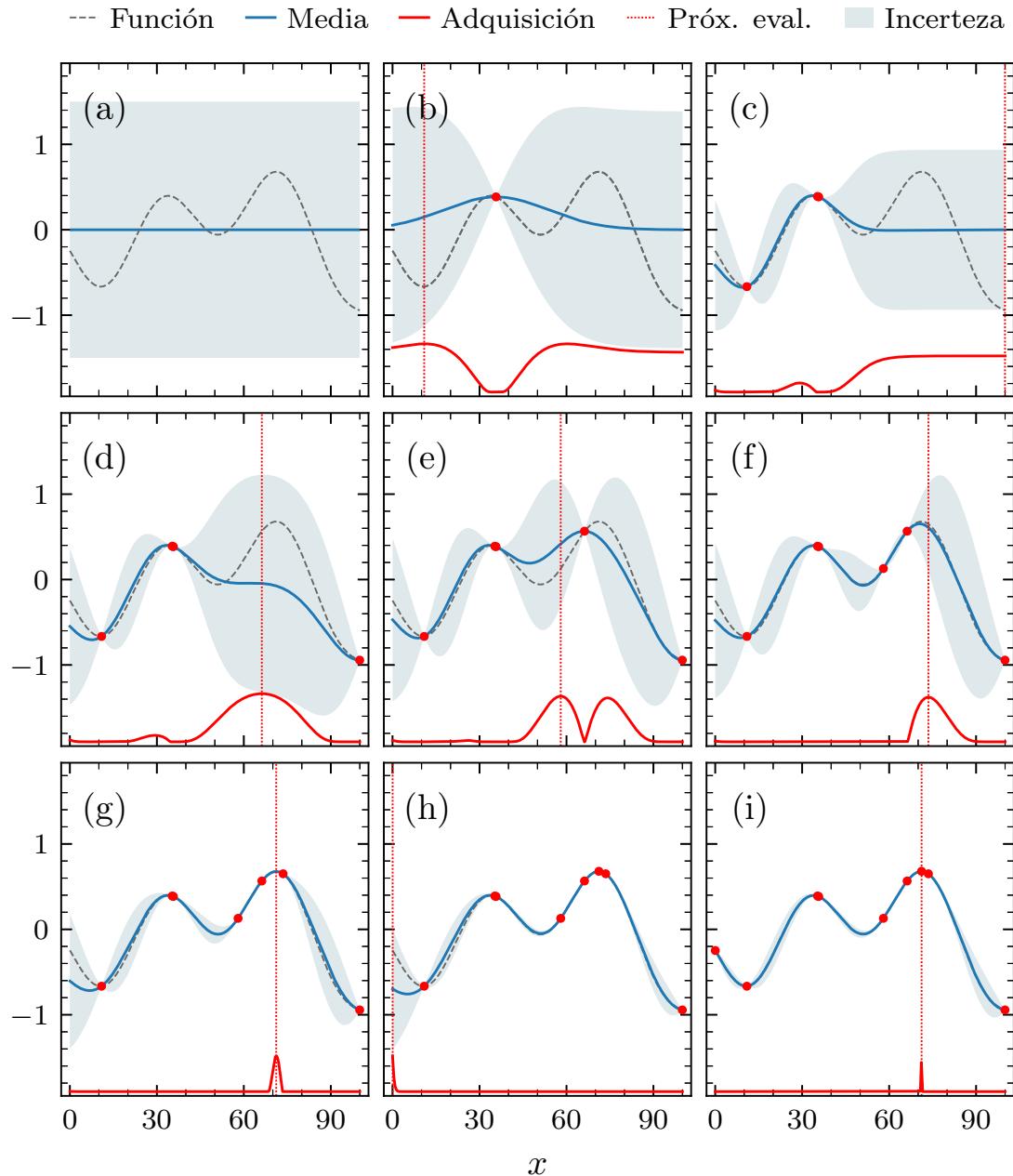


Figure 4.5: Visualización de la optimización de una función arbitraria  $f(x)$  con procesos Gaussianos.

proceso de optimización, donde las iteraciones avanzan de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo. Inicialmente no se tiene información sobre la función objetivo  $f(x)$  y se toma una distribución de funciones del GP arbitraria. Es por ello que en la Fig. 4.5(a), al no existir ningún conocimiento sobre la función  $f$ , se asume una función media arbitraria  $\mu(x)$  (usualmente se elige  $\mu(x) = 0$ ), y se supone una incertezza uniforme  $\sigma(x) = \sigma_0$ , que se esquematizan con una línea sólida y un área celeste, respectivamente. Seguidamente, al carecer de otra información, se escoge un punto aleatorio  $x^*$  en el cual se evalúa la función. En la Fig 5.5(b), este punto corresponde a  $x^* = 35.7$ . Evaluando la función en este punto, ahora  $f(x^*)$  se conoce y la incertezza allí desaparece (por simplicidad, se asume que la medición no tiene incertezza, o que esta es despreciable). Para determinar el siguiente punto de evaluación se define una función de adquisición  $a(x)$ . Existe una gran variedad de funciones de adquisición; en este caso, se escoge la función llamada *expected improvement* (ver Apéndice C), que se ilustra en la Fig. 4.5 con curvas rojas. En cada paso, el próximo punto de evaluación está dado por el valor de  $x$  donde se maximiza la función  $a(x)$ . Este valor se señala en la figura mediante una línea vertical punteada. Por ejemplo, en la Fig. 4.5(b), la función de adquisición es máxima en un punto cercano a 10. En la siguiente iteración, Fig. 4.5(c), este nuevo valor  $x^*$  se incorpora al GP. En consecuencia, la función media  $\mu(x)$  y la incertezza  $\sigma(x)$ , ambas de fácil evaluación, se actualizan. Ahora, la función media  $\mu(x)$  se asemeja más a la función objetivo en la región  $x < 40$ , que es donde se han hecho las evaluaciones de la misma. Se calcula nuevamente el máximo de la función de adquisición, resultando en el punto  $x^* = 100$ . La evolución de la optimización que se muestra en las Figs. 4.5(d-h) es evidente. A medida que se va explorando el espacio,  $\mu(x)$  se parece cada vez más a la función objetivo. En tan sólo seis iteraciones, el GP es capaz de encontrar el máximo global con un error del 0.05%. La explotación del máximo hallado en la Fig. 4.5(i) dependerá del número de iteraciones o presupuesto definido para la optimización.

Un punto importante a resaltar es que el proceso Gaussiano define una estrategia de optimización general y no requiere conocer la forma analítica de la función objetivo. Es decir, esta función ni siquiera debe ser una función matemática, y obviamente, puede no ser derivable. Lo único que se requiere de la misma es conocer el resultado de su evaluación en un punto dado, que puede ser algo tan general como si se encontró

oro, o no, en una mina. Esto es importante porque en el GP que se utiliza en esta Tesis, las evaluaciones que se realizan implican no sólo variar los valores de ciertos parámetros, sino escoger diferentes números de configuraciones, o variar lo que se conoce como hiperparámetros, que son todos aquellos valores que no se obtienen de los datos, sino que son escogidos por el científico que realiza los cálculos.

## 4.5 Resultados

Como se ha establecido previamente, la descripción de los blancos está determinada por tres variables:

- las configuraciones electrónicas incluidas en la CI,
- los potenciales modelos definidos en la Ec. (4.3.1), y
- los valores de los parámetros de escala que definen dichos potenciales.

A lo largo de esta Sección, la estructura del Be I se calcula incluyendo las 27 configuraciones electrónicas dadas por (4.7), (4.8) y (4.10). Este conjunto de configuraciones resulta en un total de 90 términos, de los cuales sólo 19 de ellos son términos espectroscópicos. Los potenciales modelos elegidos son aquellos que mejor describen, sin ningún tipo de ajuste paramétrico, las energías y las intensidades (o fuerzas) del oscilador. Con este criterio, se implementa el potencial STO, dado por la Ec. (4.4), más un término de intercambio local, y el potencial de correlación carozo-valencia de Norcross, dado por la Ec. (4.6).

La optimización de los parámetros fue ejecutada en etapas, con el fin de comprender en profundidad este proceso. En primera instancia, se ajustaron los parámetros del potencial de polarización de Norcross. Luego, fijando los parámetros resultantes, se procedió a ajustar diez de los quince parámetros del potencial STO. Estos resultados se comparan con valores que se obtienen de usar el método de Powell.

Para implementar la optimización Bayesiana mediante procesos Gaussianos hemos realizado un minucioso estudio de diversas subrutinas y funciones, seleccionando

finalmente la librería GPyOpt [259]. Los resultados de este trabajo se presentan en diferentes subsecciones, de acuerdo a la variable particular que minimiza el costo: energía absoluta, energías de excitación, intensidades de oscilador y, finalmente, secciones eficaces de excitación por impacto de electrones. Para señalar algunos detalles técnicos de la optimización, se implementó un mapeo inicial de tipo *latin hypercube*, un kernel de exponencial cuadrada y una función de adquisición de *expected improvement*. El número de evaluaciones iniciales (o conocimiento previo) sobre el cual el modelo basa sus primeras predicciones, en todos los casos, es igual al número de parámetros a ajustar, mientras que el número máximo de evaluaciones es 20 veces este número. Así, si el modelo cuenta con 6 parámetros a ajustar, el número de evaluaciones iniciales es 6 y el valor máximo es 120.

#### 4.5.1 Energías absolutas

La introducción del potencial de polarización de Norcross en el modelo atómico, dado por la Ec. (4.6), permite ajustar la energía absoluta del estado fundamental del berilio a su valor de referencia,  $E_t = 29.3369$  Ry [260]. El potencial está definido por el conjunto de parámetros  $\{\alpha_l, \rho_l\}$ , donde  $l = 0, 1, 2$ . Así, se tiene un espacio hiper-paramétrico de seis dimensiones. El parámetro  $\alpha$  es la polarizabilidad del carozo y el espacio de búsqueda de esta variable se define alrededor de su valor experimental [261, 262], y dentro de un rango de exploración del 20%,

$$\alpha_l = [0.040 - 0.060]. \quad (4.12)$$

Por otro lado,  $\rho$  es un parámetro del modelo del potencial que permite ajustar la energía de ionización a su valor experimental. Su rango de exploración se establece como

$$\rho_l = [0.50 - 1.50]. \quad (4.13)$$

La función de costo que se utiliza para ajustar el potencial de polarización del carozo está dada por

$$J = \sum_i \left| \frac{E_i - \tilde{E}_i}{E_i} \right|, \quad (4.14)$$

donde  $i$  es el índice de los términos incluidos en la optimización,  $E_i$  son los valores de referencia de las energías del término  $i$ , obtenidas por diversos experimentos y compiladas por NIST [260], y  $\tilde{E}_i$  es el valor que resulta de calcular las energías utilizando el potencial (4.4) con los parámetros  $\{\alpha, \rho\}$ . En esta sección, el número inicial de evaluaciones del modelo Bayesiano es igual a 6, con un número máximo de 120 iteraciones. Una de las grandes dificultades de la optimización de parámetros es la inevitable presencia de mínimos locales. Para evitar estos problemas, se lanzaron 100 optimizaciones con semillas diferentes. Estos cálculos aleatorios permiten, por un lado, descartar posibles mínimos locales y, por otro, encontrar correlaciones entre ciertos observables y los parámetros del problema.

En la primera optimización (Opt. I), se consideró únicamente la energía absoluta del estado fundamental  $2s^2 1S$ . Con todas las semillas escogidas, se obtienen resultados tal que  $J \leq 0.002\%$ . Cada uno de estos cálculos se examina exhaustivamente para determinar si los mínimos hallados corresponden al mismo mínimo global. En todos los casos se corrobora que los 100 cálculos independientes encuentran efectivamente el mismo mínimo global. La Tabla 4.1 muestra los mejores resultados de energías hallados para los primeros 11 términos espectroscópicos. Si bien la optimización incluye sólo la energía del estado fundamental, es de esperar que la representación del resto de los niveles espectroscópicos mejore en consecuencia, y esto es efectivamente lo que se observa. Los valores teóricos de energía total de los 11 términos tienen una desviación en promedio del 0.1%, que constituye una mejora significativa respecto al error promedio de la estructura sin optimizar (0.4%). Por otro lado, el error relativo de las energías de excitación (respecto al estado fundamental) de los 10 términos espectroscópicos restantes son menores al 4%, excepto los términos  $2s2p^1P$  (10%),  $2p^2 1D$  (27%) y  $2s3d^1D$  (9%). Estos resultados tienen el mismo orden de error que los valores sin optimizar.

En la segunda optimización, denominada Opt. II, se incluyeron los términos  $2s2p^3P$  y  $2s2p^1P$  en la función de costo dada por la Ec. (4.14). Nuevamente, se realizan cálculos independientes con 100 semillas aleatorias, y se encuentran mínimos con una dispersión menor al 0.01%. El mejor resultado hallado se muestra en la Tabla 4.1. Esta optimización muestra una mejora tanto para las energías de los

<i>i</i>	Término	NIST	Sin opt.	Opt. I	Opt. II	Opt. III	Opt. IV
1	$2s^2 \ ^1S$	-29.3369	-29.2342	-29.3369	-29.3369	-29.3433	-29.3426
2	$2s2p \ ^3P$	-29.1366	-29.0302	-29.1310	-29.1368	-29.1464	-29.1430
3	$2s2p \ ^1P$	-28.9490	-28.8117	-28.9112	-28.9150	-28.9229	-28.9210
4	$2s3s \ ^3S$	-28.8623	-28.7610	-28.8610	-28.8599	-28.8649	-28.8654
5	$2s3s \ ^1S$	-28.8386	-28.7326	-28.8327	-28.8319	-28.8371	-28.8374
6	$2p^2 \ ^1D$	-28.8185	-28.5744	-28.6737	-28.8058	-28.8148	-28.8119
7	$2s3p \ ^3P$	-28.8001	-28.6966	-28.7964	-28.7963	-28.8018	-28.8019
8	$2p^2 \ ^3P$	-28.7929	-28.6746	-28.7729	-28.7862	-28.8000	-28.7932
9	$2s3p \ ^1P$	-28.7884	-28.6768	-28.7765	-28.7788	-28.7858	-28.7846
10	$2s3d \ ^3D$	-28.7714	-28.6677	-28.7673	-28.7661	-28.7708	-28.7715
11	$2s3p \ ^1D$	-28.7498	-28.7020	-28.8010	-28.7361	-28.7422	-28.7418

Tabla 4.1: Energías (en Rydbergs) de los primeros 11 términos espectroscópicos de Be.

términos optimizados como en el resto de los niveles espectroscópicos. Los errores relativos de las energías de excitación de los 10 términos espectroscópicos son menores al 3%, con excepción del término  $2p^2 \ ^1P$  (9%). Seguidamente, se agregaron los términos  $2s3s \ ^3S$ ,  $2s3s \ ^1S$ , y  $2p^2 \ ^1D$  para conformar la optimización III. El mejor resultado se muestra en la Tabla 4.1. Los errores en las energías de excitación de los 10 términos espectroscópicos en esta optimización resultaron menores que el 2% y en promedio del 1%, a excepción del término  $2p^2 \ ^1P$ . Finalmente, se realizó la optimización IV, que considera la energía absoluta de los 11 términos espectroscópicos. El error encontrado en las energías totales en esta optimización es aproximadamente 0.02%, mientras que las energías relativas al estado fundamental mantienen un error promedio del 1%, exceptuando el término  $2p^2 \ ^1P$ .

En la Fig. 4.6 se muestra una comparación entre los errores relativos resultantes de la estructura sin optimizar (barras grises) y los que se obtienen con la optimización IV del potencial de Norcross. Se puede observar que la optimización mejora significativamente la representación de todos los términos en al menos un orden de magnitud, a excepción del término  $2p^2 \ ^1P$ . La inclusión progresiva de los términos en la minimización muestra que el método Bayesiano es robusto y permite ajustar múltiples términos a través de la función de costo definida.

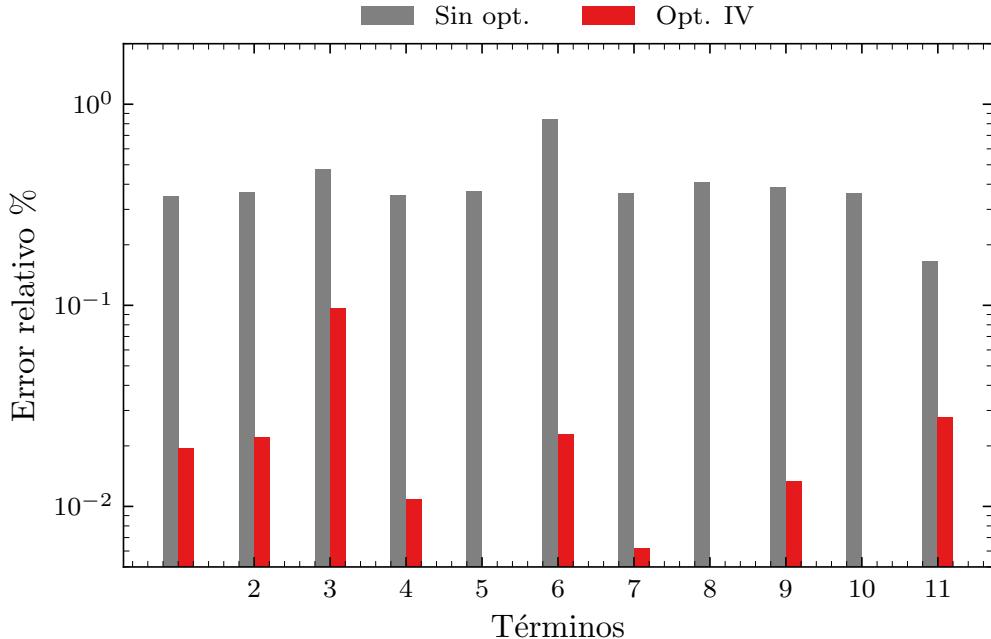


Figure 4.6: Errores relativos de energías de los 11 términos espectroscópicos de Be.

#### 4.5.2 Energías de excitación

Una vez ajustadas las energías absolutas mediante la variación de los parámetros del potencial de Norcross, se estudia la optimización de las energías de excitación respecto al estado fundamental. Esta optimización consiste en ajustar los parámetros  $\lambda_{nl}$  del potencial modelo STO (4.4) de manera tal que las energías de los términos espectroscópicos del Be se ajusten a los datos experimentales [260]. La optimización del potencial STO se realiza variando 10 orbitales, desde el  $1s$  hasta el  $4f$ . La función de costo definida en este modelo de optimización considera nuevamente las energías de los primeros 11 términos espectroscópicos.

Los resultados de esta optimización se presentan en la Tabla 4.2. Los valores teóricos que se obtienen utilizando el método Bayesiano se comparan con los que se obtienen sin emplear ninguna optimización, y con los que resultan de la minimización de Powell. En todos los casos se considera el mismo número de orbitales en la

$i$	Término	NIST	Sin opt.	Powell	GP
1	$2s^2 1S$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	$2s2p 3P$	0.2003	0.2040	0.1966	0.1998
3	$2s2p 1P$	0.3879	0.4225	0.3921	0.3952
4	$2s3s 3S$	0.4746	0.4732	0.4670	0.4714
5	$2s3s 1S$	0.4983	0.5016	0.4917	0.4991
6	$2p^2 1D$	0.5184	0.6598	0.5149	0.5181
7	$2s3p 3P$	0.5368	0.5376	0.5292	0.5368
8	$2p^2 3P$	0.5440	0.5595	0.5432	0.5537
9	$2s3p 1P$	0.5485	0.5574	0.5518	0.5493
10	$2s3d 3D$	0.5655	0.5665	0.5572	0.5639
11	$2s3d 1D$	0.5871	0.5322	0.5859	0.5877
Total $2s^2 1S$		-29.3369	-29.2342	-29.2355	-29.3377

Tabla 4.2: Energía de excitación (en Rydbergs) de los primeros 11 términos espectroscópicos de Be relativos al estado fundamental  $2s^2 1S$ .

minimización ( $1s\text{-}4f$ ). A diferencia del método Bayesiano, que optimiza las energías totales, la implementación existente del método de Powell sólo permite minimizar una función de costo que depende de las energías de excitación respecto al estado fundamental. El GP reproduce muy bien la energía de todos los términos, a excepción de  $2s2p 1P$  y  $2p^2 3P$ . El método de Powell tiene una respuesta poco satisfactoria: logra encontrar parámetros que mejoran las energías en sólo 5 de los 10 términos incluidos en la optimización. Además, la energía del estado fundamental obtenida con el método GP tiene una diferencia con el valor de referencia de 0.001 Ry, mientras que el desempeño del método de Powell en este sentido es menor, con una diferencia de 0.1 Ry. Los excelentes resultados del GP se atribuyen a la correlación carozo-valencia introducida por el potencial de polarización previamente optimizado. Por último, debe destacarse que la optimización GP utiliza menos evaluaciones para hallar este mínimo que el método de Powell (en este caso, alrededor de 400). Para una mejor visualización de los resultados de la Tabla 4.2, en la Fig. 4.7 se presentan los errores relativos de las energías de excitación consideradas. Los términos más afectados por la optimización son  $2s2p 1P$ ,  $2p^2 1D$  y  $2s3d 1D$ , que presentan una desviación (sin optimización) del 9%, 27% y 9%, respectivamente. El ajuste de los orbitales espectroscópicos reduce estos errores por debajo de 2%, con un promedio del 0.6%.

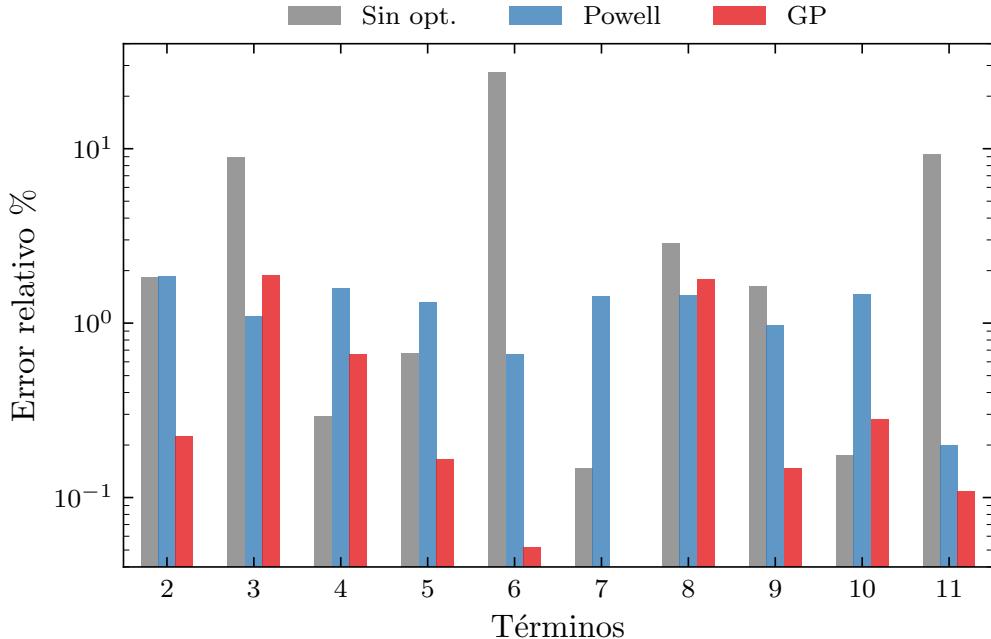


Figure 4.7: Errores relativos de los primeros 10 términos espectroscópicos respecto a valores de NIST correspondientes a la Tabla 4.2.

#### 4.5.3 Intensidades de oscilador

La intensidad de oscilador expresa la probabilidad de emisión o absorción de un fotón en la transición entre dos niveles del blanco. En transiciones dipolares, la sección eficaz de excitación es proporcional a este valor. Por ello, es importante verificar que las optimizaciones realizadas no sólo provean energías cercanas a los valores experimentales, sino que también, las funciones de onda resultantes permitan obtener intensidades de oscilador aceptables.

En la Tabla 4.3 se presentan las intensidades del oscilador de absorción para un conjunto de transiciones en Be resultantes de la optimización de la sección anterior. Los resultados teóricos se comparan con valores experimentales [260]. También se incluyen las cantidades correspondientes a los modelos sin optimización y los valores resultantes al emplear el método de Powell. Los errores relativos de los

	Transición	NIST	Sin opt.	Powell	GP
1	$2s^2 1S - 2s2p^1P$	1.37	1.32	1.40	1.40
2	$2s^2 1S - 2s3p^1P$	8.98[-3] <sup>†</sup>	5.70[-2]	2.32[-2]	1.71[-2]
3	$2s2p^3P - 2s3s^3S$	8.44[-2]	8.57[-2]	8.21[-2]	8.49[-2]
4	$2s2p^3P - 2s3d^3D$	2.99[-1]	2.96[-1]	3.09[-1]	3.08[-1]
5	$2s2p^1P - 2s3s^1S$	1.15[-1]	1.62[-1]	1.27[-1]	1.23[-1]
6	$2s2p^1P - 2s3d^1D$	3.98[-1]	8.18[-2]	4.54[-1]	3.83[-1]
7	$2s3s^3S - 2s3p^3P$	1.13	1.15	1.14	1.13
8	$2s3s^1S - 2s3p^1P$	9.57[-1]	9.02[-1]	9.92[-1]	9.80[-1]
9	$2s3p^1P - 2s3d^1D$	6.78[-1]	9.26[-2]	7.29[-1]	7.70[-1]

<sup>†</sup>  $a[b]$  denota  $a \times 10^b$

Tabla 4.3: Intensidades del oscilador de absorción de transiciones dipolares en Be.

cálculos teóricos respecto a los datos experimentales se presentan en la Fig. 4.8. El método Bayesiano provee una mejora sistemática en la representación de todas las transiciones, a excepción de  $2s2p^3P \rightarrow 2s3d^3D$ . En general, el método de Powell tiene un desempeño similar. Los resultados sin optimizar tienen un error relativo de aproximadamente 84%, mientras que los método de Powell y GP presentan errores relativos promedios de 23% y 14%, respectivamente. Los valores de las intensidades de oscilador de este grupo de transiciones dipolares son buenos a pesar de que fueron obtenidos ajustando la energía individual de cada uno de los términos. Un modelo de optimización superador que incluya las fuerzas de oscilador en la función de costo permitiría, en principio, calcular estas cantidades con mayor precisión.

#### 4.5.4 Excitación por impacto de electrones

Una vez optimizada la estructura atómica, se procede a estudiar cómo influye esta en los cálculos de secciones eficaces de excitación por impacto de electrones. Cabe destacar que los esfuerzos en este trabajo no están concentrados en proveer secciones eficaces con extrema precisión. El objetivo principal es diseñar métodos de optimización de la estructura de los blancos, para mejorar y efectivizar los cálculos colisionales. El costo computacional de este tipo de cálculo es alto, por lo que se eligió una pequeña expansión de configuraciones (particularmente de pseudo-estados) para probar el

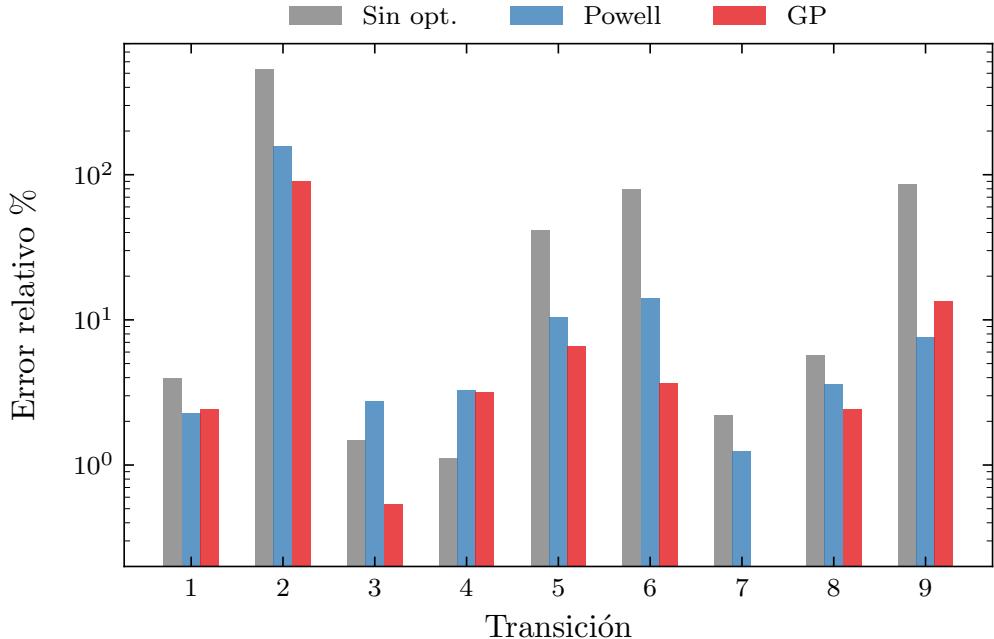


Figure 4.8: Errores relativos de intensidades del oscilador de absorción dipolares respecto a valores de NIST correspondientes a la Tabla 4.3.

método de optimización con procesos Gaussianos.

Los resultados obtenidos utilizando el método RMPS y la estructura atómica optimizada con GP se muestran en las Fig. 4.9, 4.10 y 4.11 con líneas sólidas. Los cálculos presentes se comparan con resultados en los que el blanco atómico no está optimizado (RMPS, líneas punteadas) y con valores de referencia: las líneas discontinuas corresponden a expresiones paramétricas [251], que surgen de promedios de los mejores resultados de la literatura. También se incluyen los cálculos dados por el método *convergent close-coupling* (CCC) [230] (símbolos). En la parte superior de cada panel se muestra el espectro de energías de referencia de los términos ligados [260] (líneas marrones), y los términos del blanco optimizado (lineas rojas) y sin optimizar (líneas grises). Las secciones eficaces GP-RMPS varían notoriamente respecto a los valores correspondientes a la estructura atómica sin optimizar. Por ejemplo, en la transición  $2s^2 1S \rightarrow 2s3d^1D$ , los resultados RMPS presentan un factor

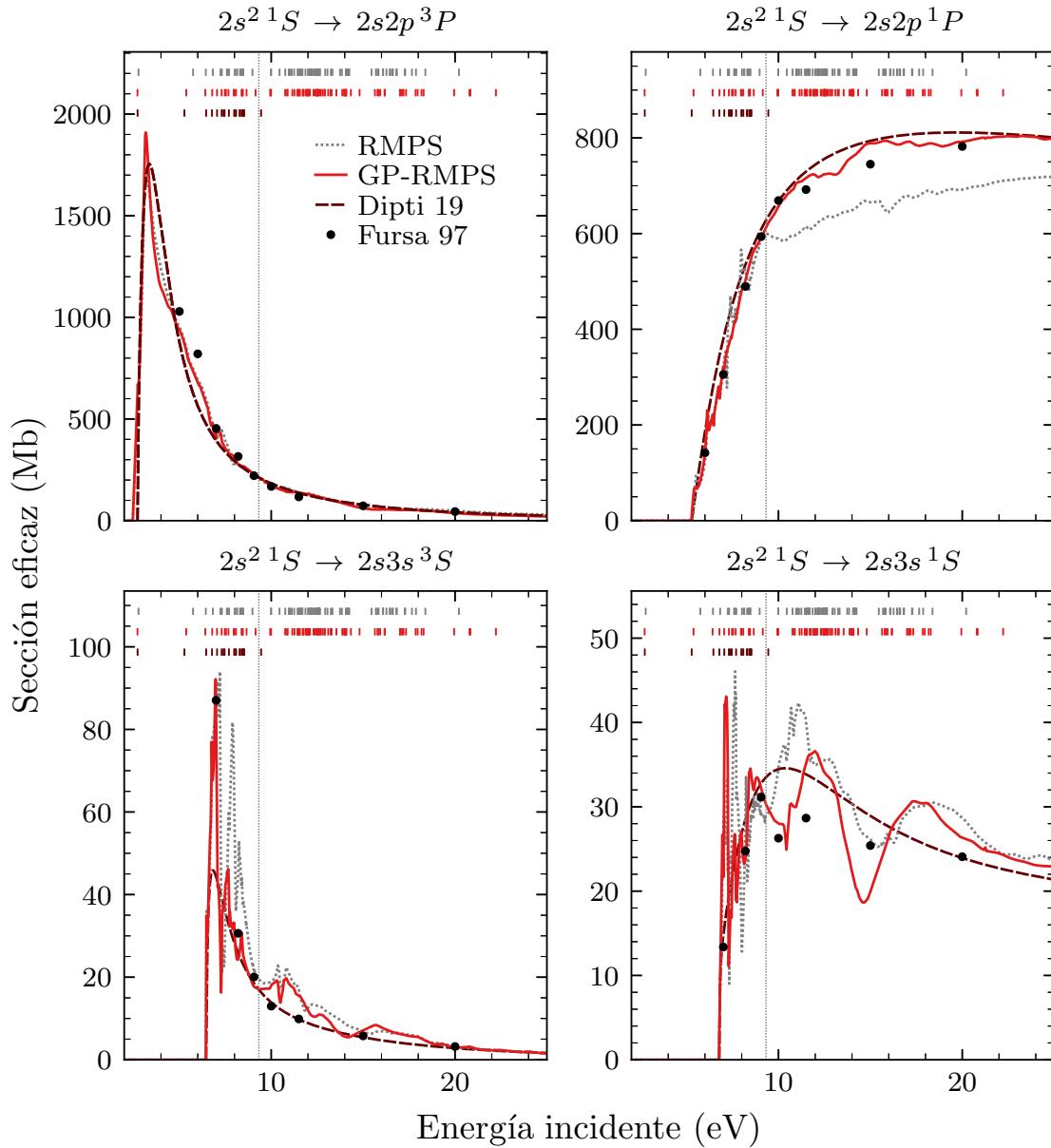


Figure 4.9: (Parte I) Secciones eficaces teóricas de excitación por impacto de electrones en Be: RMPS sin ajuste (línea punteada), RMPS con optimización GP (línea sólida), parametrización de Dipti *et al.* [251] (línea discontinua) y el método CCC [230] (símbolos).

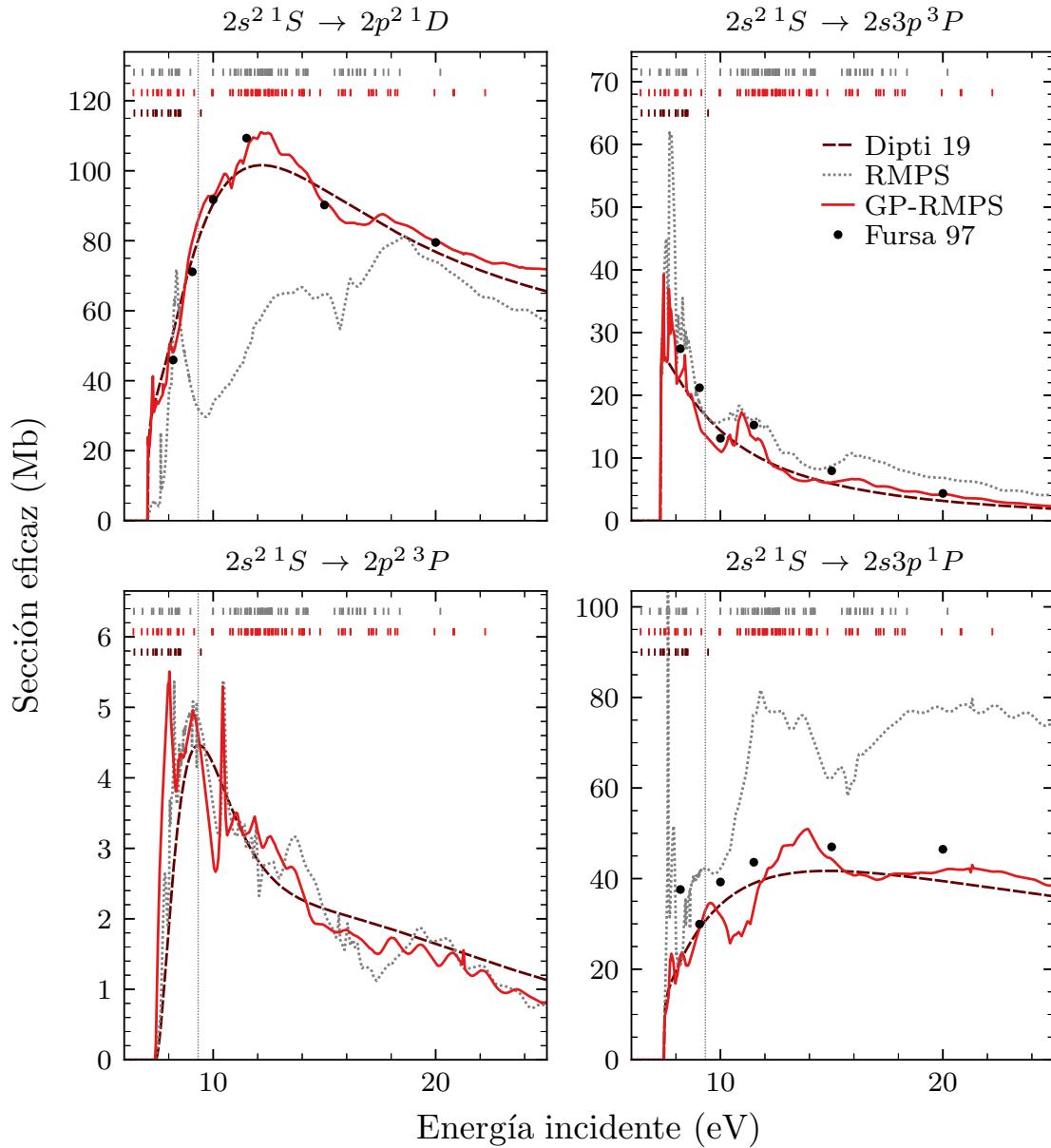


Figure 4.10: (Parte II) Secciones eficaces teóricas de excitación por impacto de electrones en Be: RMPS sin ajuste (línea punteada), RMPS con optimización GP (línea sólida), parametrización de Dipti *et al.* [251] (línea discontinua) y el método CCC [230] (símbolos).

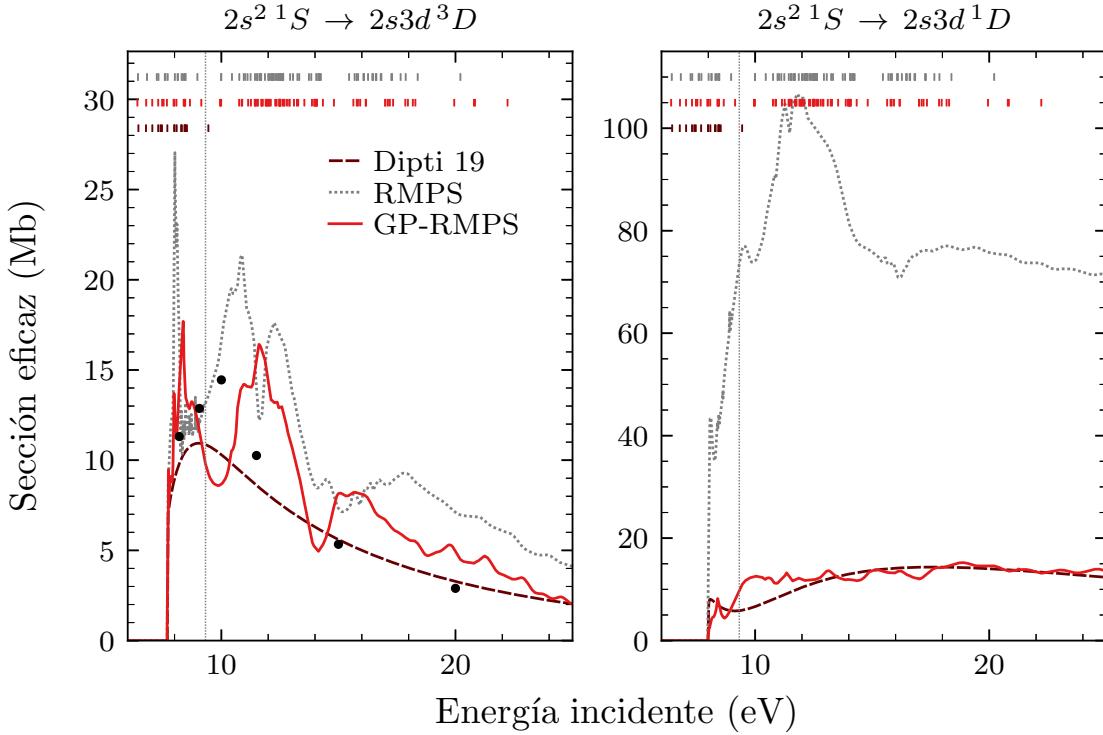


Figure 4.11: (Parte III) Secciones eficaces teóricas de excitación por impacto de electrones en Be: RMPS sin ajuste (línea punteada), RMPS con optimización GP (línea sólida), parametrización de Dipti *et al.* [251] (línea discontinua) y el método CCC [230] (símbolos).

2. En general, las probabilidades de excitación del estado fundamental a los primeros 10 estados excitados, calculadas con la optimización GP del blanco, reproducen muy bien los valores de referencia en todos los casos. La influencia de la optimización del blanco es significativa en transiciones hacia términos con mayor energía.

En los blancos neutros, las resonancias cerca del umbral de excitación, debido a la captura temporal del electrón dispersado, son usualmente pequeñas. Las resonancias que se observan en las secciones eficaces optimizadas que incluyen las configuraciones  $2s3s$ ,  $2s3p$  y  $2s3d$  son pseudo-resonancias y se deben a la cantidad limitada de pseudo-estados incluida en el modelo. Estas resonancias ficticias pueden removverse adicionando más pseudo-orbitales en la CI. Si se consideran configuraciones que

incluyan excitaciones a las capas  $n > 5$ , estos efectos disminuirán considerablemente. No obstante, la comparación entre los resultados de las Figs. 4.9, 4.10 y 4.11 verifica el éxito del método GP para la optimización automática de los términos del blanco.

# Conclusiones

En este trabajo de investigación se presentaron métodos de optimización de sistemas multielectrónicos para el cálculo de colisionales inelásticas. Según el proceso colisional y la naturaleza del blanco, se formularon cuatro metodologías diferentes:

- Se desarrolló el método de inversión depurada (DIM) para estudiar la estructura electrónica de átomos y moléculas simples. Esta novedosa aproximación permitió obtener potenciales efectivos que describen exitosamente la estructura de diversos blancos. Los potenciales DIM se utilizaron, en conjunción con dos teorías perturbativas (FBA y CDW), para calcular la ionización debido al impacto de iones. En términos generales, el DIM resultó una técnica eficaz para calcular correctamente los procesos inelásticos analizados.
- Se formuló el modelo estequiométrico simple que permitió calcular la ionización debido al impacto de iones de carga múltiple en blancos moleculares complejos compuestos por H, C, N y O. A pesar de la simplicidad del método, se demostró que esta aproximación es robusta y confiable para estimar a primer orden las secciones eficaces de ionización para decenas de sistemas colisionales, incluyendo las nucleobases del ADN y ARN. Utilizando estos nuevos resultados, se enunció una ley de escala independiente que permite aproximar este proceso, en principio, para cualquier sistema colisional molecular.
- En el caso de los átomos pesados, se demostró la importancia de elegir el método apropiado para describir los efectos relativistas. Implementando el método de potencial paramétrico de Klapisch y optimizando las configuraciones electrónicas elegidas para representar los blancos, se obtuvieron estructuras

atómicas precisas de lantánidos y metales de transición pesados. Se mostró que los efectos relativistas también afectan los valores de las energías de ligadura de las capas externas. La utilización de las soluciones relativistas presentes en el cálculo de fuerza de frenado debido a protones fueron determinantes para poder explicar recientes mediciones.

- Se diseñó un método de optimización para ajustar la estructura de átomos neutros en la excitación por impacto de electrones. El cálculo de las probabilidades de transición se realizó utilizando un método complementariamente cuántico. El esquema de optimización de la estructura depende de la selección correcta de las configuraciones electrónicas a introducir en el cálculo, de la elección de potenciales, y del ajuste de diversos parámetros. La complejidad del cálculo se resolvió empleando la inferencia Bayesiana mediante procesos Gaussianos, que permitió ajustar de forma automática estos parámetros. El método de optimización desarrollado resultó exitoso para reproducir las energías (de excitación y totales), intensidades de oscilador y secciones eficaces de excitación, con un costo computacional relativamente bajo.

En conclusión, los métodos desarrollados cumplieron satisfactoriamente los objetivos de esta Tesis. Las metodologías formuladas permitieron calcular en forma precisa la estructura electrónica de una amplia variedad de sistemas atómicos y moleculares. Además, estas técnicas mostraron tener un buen desempeño en el cálculo de procesos inelásticos descriptos mediante métodos teóricos con diferentes órdenes de aproximación –desde perturbativas de primer orden hasta métodos completamente cuánticos.

# Publicaciones asociadas

1. A.M.P. Mendez, D.M. Mitnik, J.E. Miraglia, *Depurated Inversion Method for Orbital-Specific Exchange Potentials*, Int. J. Quantum Chem. **116**, 1882 (2016).  
DOI: [10.1002/qua.25295](https://doi.org/10.1002/qua.25295)
2. A.M.P. Mendez, D.M. Mitnik, J.E. Miraglia, *Local Effective Hartree-Fock Potentials Obtained by the Depurated Inversion Method*, Adv. Quant. Chem. **76**, 117–132 (2018).  
DOI: [10.1016/bs.aiq.2017.07.004](https://doi.org/10.1016/bs.aiq.2017.07.004)
3. A.M.P. Mendez, D.M. Mitnik, J.E. Miraglia, *Collision processes using effective potentials*, Adv. Quant. Chem. **79**, 179–200 (2019).  
DOI: [10.1016/bs.aiq.2019.05.003](https://doi.org/10.1016/bs.aiq.2019.05.003)
4. D.M. Mitnik, A.M.P. Mendez, J.E. Miraglia, *Reply to “Comment on ‘Depurated Inversion Method for Orbital-Specific Exchange Potentials’ ”*, Int. J. Quantum Chem. **120**, e26102 (2020).  
DOI: [10.1002/qua.26102](https://doi.org/10.1002/qua.26102)
5. A.M.P. Mendez, C.C. Montanari, D.M. Mitnik, *Relativistic atomic structure calculations of heavy targets for inelastic collisions*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **460**, 114-118 (2019).  
DOI: [10.1016/j.nimb.2019.02.002](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.02.002)

6. C.C. Montanari, P. A. Miranda, E. Alves, A. M. P. Mendez *et al.*, *Stopping power of hydrogen in hafnium and the importance of relativistic 4f electrons*, Phys. Rev. A **101**, 062701 (2020).  
DOI: [10.1103/PhysRevA.101.062701](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.101.062701)
7. A.M.P. Mendez, C.C. Montanari, J.E. Miraglia, *Ionization of biological molecules by multicharged ions using the stoichiometric model*, J. Phys. B, **53**, 055201 (2020).  
DOI: [10.1088/1361-6455/ab6052](https://doi.org/10.1088/1361-6455/ab6052)
8. A.M.P. Mendez, C.C. Montanari, J.E. Miraglia, *Scaling rules for the ionization of biological molecules by highly charged ions*, J. Phys. B, **53**, 175202 (2020).  
DOI: [10.1088/1361-6455/ab9c36](https://doi.org/10.1088/1361-6455/ab9c36)
9. A.M.P. Mendez, J.I. Di Filippo, S.D. López, D.M. Mitnik, *Bayesian atomic structure calculations for collisional problems*, J. Phys.: Conf. Ser. **1412**, 132027 (2020).  
DOI: [10.1088/1742-6596/1412/13/132027](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1412/13/132027)

# Appendix A

## Ecuación normal

Las semillas iniciales dadas por la ecuación normal se obtienen al minimizar la función

$$\beta(x_i) = y(x_i) - f(x_i, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m), \quad (\text{A.1})$$

que es la diferencia entre la curva a ser ajustada,  $y(r)$ , y la función analítica implementada para tal fin,  $f(r)$ . En el esquema de la inversión depurada,  $y(r) = Z_{nl}^{\text{HF}}(r)$  corresponde a la carga invertida, y  $f(r) = Z_{nl}^{\text{DIM}}(r)$  corresponde a la forma analítica que se ha fijado para la carga (la Ec. (1.5) para átomos y la Ec. (1.14) para moléculas). Con el fin de minimizar  $\beta(x_i)$  respecto a los  $m$  parámetros  $\lambda_j$  que determinan  $f$ , definimos los elementos de matriz  $A_{ij}$ ,

$$A_{ij} \equiv \frac{d\beta(x_i)}{d\lambda_j} = \frac{df(x_i, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m)}{d\lambda_j} \quad (\text{A.2})$$

Así, obtenemos el sistema de ecuaciones  $[A][d\lambda] = [d\beta]$ , donde

$$\begin{bmatrix} d\beta(x_1) \\ d\beta(x_2) \\ \vdots \\ d\beta(x_n) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1m} \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{n1} & A_{n2} & \cdots & A_{nm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d\lambda_1 \\ d\lambda_2 \\ \vdots \\ d\lambda_m \end{bmatrix}. \quad (\text{A.3})$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación por la matriz traspuesta  $[A]^T$ ,

$$[A]^T [A] [d\lambda] = [A]^T [d\beta] , \quad (\text{A.4})$$

se obtiene un sistema de ecuaciones que se resuelve con rutinas numéricas estándar. Así, la solución  $[d\lambda]$  permite obtener los parámetros iniciales que minimizan  $[\beta]$ .

# Appendix B

## Método de *R*-Matrix

En la región interna, la función de onda total  $\Psi_E$  del sistema electrónico ( $N + 1$ ) para cualquier valor de energía  $E$  se expande en términos de las funciones de base de *R*-Matrix  $\Psi_k$  como

$$\Psi_E = \sum_k A_{Ek} \Psi_k. \quad (\text{B.1})$$

Las funciones de base  $\Psi_k$  están dadas por

$$\Psi_k = \mathcal{A} \sum_{ij} a_{ijk} \bar{\Phi}_i u_j + \sum_j b_{jk} \phi_j, \quad (\text{B.2})$$

donde las funciones  $u_{ij}$  constituyen un conjunto finito de orbitales de base, que se usan para representar las funciones de onda del continuo,  $\bar{\Phi}_i$  se forman acoplando las funciones  $\Phi_i$  dadas por la Ec. (4.3),  $\phi_j$  son los orbitales del sistema ( $N + 1$ ) que se construyen adicionando un electrón a los orbitales del blanco, y el operador  $\mathcal{A}$  antisimetriza la coordenada del electrón dispersado con la coordenada del electrón del blanco  $N$ -ésimo. Los coeficientes  $a_{ijk}$  y  $b_{jk}$  se determinan diagonalizando el Hamiltoniano  $H^{N+1}$  del sistema de electrones ( $N + 1$ ) en la región interna,

$$\langle \Psi_k | H^{N+1} | \Psi'_k \rangle = E_k^{N+1} \delta_{kk'}. \quad (\text{B.3})$$

El radio de la región interna  $a$  se elige de manera tal que los orbitales radiales

$P_{nl}$  del sistema de  $N$  electrones del blanco están contenidos totalmente; esto es,  $P_{nl} \approx 0$  para  $r > a$ . Para cada valor de momento angular  $l$ , los orbitales de la base del continuo  $u_{ij}$  se determinan de la ecuación

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) - \frac{k_j^2}{2} \right] u_{ij}(r) = - \sum_i \lambda_{ji} P_{nl}(r), \quad (\text{B.4})$$

imponiendo las condiciones de borde

$$u_{ij}(0) = 0, \quad \left. \frac{a}{u_{ij}(a)} \frac{du_{ij}}{dr} \right|_{r=a} = b, \quad (\text{B.5})$$

y la condición de ortonormalidad. El potencial  $V(r)$  se define de forma conveniente para representar la distribución de carga del blanco atómico y los multiplicadores de Lagrange  $\lambda_{ji}$  se utilizan para forzar la ortonormalidad de las bases del continuo con todos los orbitales ligados  $P_{nl}(r)$  con el mismo momento angular  $l$ . En general, el valor de la segunda condición de borde  $b$  es arbitraria y usualmente se asume igual a cero.

Definiendo la variable

$$w_{ik} = \sum_j a_{ijk} u_{ij}, \quad (\text{B.6})$$

la función de onda radial del electrón dispersado en el canal  $i$  con energía  $E$  resulta

$$y_i = \sum_k A_{Ek} w_{ik}. \quad (\text{B.7})$$

Se puede demostrar [233], que los coeficientes  $A_{Ek}$  están dados por

$$A_{Ek} = \frac{1}{2a(E_k^{N+1} - E)} \sum_j w_{jk}(a) \left( a \frac{dy_j}{dr} - by_j \right) \Big|_{r=a}. \quad (\text{B.8})$$

Así, la función de onda radial dispersada en el límite entre las regiones interna y externa se define como

$$y_i(a) = \sum_j R_{ij} \left( a \frac{dy_j}{dr} - by_j \right) \Big|_{r=a}, \quad (\text{B.9})$$

donde  $R_{ij}$  es un elemento de la matriz  $R$  dado por

$$R_{ij} = \frac{1}{2a} \sum_k \frac{w_{ik}(a)w_{jk}(a)}{E_k^{N+1} - E}. \quad (\text{B.10})$$

Las amplitudes de superficie  $w_{ik}(a)$  y los polos  $E_k^{N+1}$  de la matriz  $R$  se determinan mediante los autovalores y autovectores del Hamiltoniano del sistema de  $(N + 1)$  electrones dado por la Ec. (B.3). Los términos en la sumatoria que define  $R_{ij}$  representan tanto los procesos colisionales resonantes y no resonantes, así como los efectos de interferencia entre ambos.

La mayor fuente de error en este método surge por el número finito de términos en la expansión de  $R$ -Matrix de la Ec. (B.1), y por lo tanto, en el truncamiento en la sumatoria en la Ec. (B.10). Los autovalores más altos del Hamiltoniano, que no se incluyen en la expansión, contribuyen principalmente a los elementos de la diagonal de la matriz  $R$ , donde se agregan coherentemente. El método desarrollado por Buttle [263] permite completar esta sumatoria de forma aproximada.

Para poder implementar los cálculos de la matriz  $R$  de la región interna, se resuelven las ecuaciones de acoplamiento en la región externa ( $r > a$ ) para cada valor de energía. Sin embargo, dado que  $P_{nl}(r) \approx 0$  en esta región, el intercambio electrónico es despreciable y las ecuaciones se simplifican tal que

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{(Z-N)}{r} - \frac{k_i^2}{2} \right] y_i(r) = - \sum_{\lambda=1}^{\lambda_{\max}} \sum_{j=1}^n \frac{c_{ij}^{\lambda}}{r^{\lambda+1}} y_j(r) \quad i = 1, \dots, n, \quad (\text{B.11})$$

donde  $n$  es el número total de canales de dispersión, abiertos o cerrados, y  $\lambda_{\max}$  es el máximo valor en la expansión multipolar permitido por las relaciones triangulares que resultan de las integrales angulares. Los coeficientes  $c_{ij}^{\lambda}$  están dados por

$$c_{ij}^{\lambda} = \langle \bar{\Phi}_i | \sum_{k=1}^N r_k^{\lambda} P_{\lambda}(\cos \theta_{k,N+1}) | \bar{\Phi}_j \rangle, \quad (\text{B.12})$$

donde  $\theta_{k,N+1}$  es el ángulo que se forma entre los vectores  $\hat{\mathbf{r}}_k$  y  $\hat{\mathbf{r}}_{N+1}$ .

Cuando  $r \rightarrow \infty$ , la solución a estas ecuaciones acopladas resulta

$$y_{ij} \sim \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{k_i}} (\sin \theta_i \delta_{ij} + \cos \theta_i K_{ij}) & : k_i^2 > 0, \\ 0 & : k_i^2 < 0, \end{cases} \quad (\text{B.13})$$

donde el índice  $j = 1, \dots, n_a$  se introduce para denotar las soluciones independientes de la Ec. (B.11) siendo  $n_a$  es el número de canales abiertos,  $K_{ij}$  son los elementos de la matriz  $K$ , y

$$\theta_i = k_i r - \frac{1}{2} l_i \pi + \frac{(Z - N)}{k_i} \ln 2k_i r + \arg \Gamma \left( l_i + 1 - i \frac{(Z - N)}{k_i} \right). \quad (\text{B.14})$$

Para relacionar la matriz  $R$  de dimensión  $n \times n$  con la matriz  $K$  de dimensión  $n_a \times n_a$ , se introducen  $n + n_a$  soluciones independientes  $v_{ij}$  correspondientes a la Ec. (B.11), las cuales satisfacen las condiciones de borde asintóticas

$$v_{ij} \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \begin{cases} \sin \theta_i \delta_{ij} + \mathcal{O}(r^{-1}) & i = 1 \dots n, j = 1 \dots n_a \\ \cos \theta_i \delta_{ij-n_a} + \mathcal{O}(r^{-1}) & i = 1 \dots n, j = n_a + 1 \dots 2n_a \\ \exp(-|k_i|r) \delta_{ij-n_a} + \mathcal{O}(r^{-1}) & i = 1 \dots n, j = 2n_a + 1 \dots n + n_a. \end{cases} \quad (\text{B.15})$$

Luego, las funciones  $w_{ij}$  se expresan como

$$w_{ij} = \sum_{l=1}^{n+n_a} x_{lj} v_{il} \quad i = 1 \dots n, j = 1 \dots n_a, \quad (\text{B.16})$$

donde los coeficientes  $x_{lj}$  satisfacen las ecuaciones

$$\begin{aligned} x_{lj} &= \frac{1}{\sqrt{k_j}} \delta_{lj} & l = 1 \dots n_a \\ \sum_{l=1}^{n+n_a} x_{lj} \left( v_{ii}(a) - \sum_{m=1}^n R_{im} \left( a \frac{dv_{ml}}{dr} - b v_{ml} \right) \Big|_{r=a} \right) &= 0 \quad i = 1 \dots n, \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

que deben ser resueltas para cada  $j = 1, \dots, n_a$ . Con estos coeficientes se calcula la matriz  $K$ , cuyos elementos están dados por

$$K_{ij} = \frac{1}{\sqrt{k_j}} x_{i+n_a j} \quad i, j = 1 \dots n_a. \quad (\text{B.18})$$

La matriz  $S$  está dada por la ecuación matricial

$$\mathbf{S} = \frac{1 + i\mathbf{K}}{1 - i\mathbf{K}} \quad (\text{B.19})$$

y la contribución a la sección eficaz de la transición del estado  $i$  al estado  $j$  en el acoplamiento  $LS\pi$  resulta

$$\sigma_{i \rightarrow j}^{LS\pi} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{l_il_j} \frac{(2L+1)(2S+1)}{(2L_i+1)(2S_i+1)} |S_{ij} - \delta_{ij}|^2. \quad (\text{B.20})$$

# Appendix C

## Procesos Gaussianos

El método de procesos Gaussianos (GP) es un marco de aprendizaje automático supervisado probabilístico que se utiliza ampliamente para tareas de regresión y clasificación. Un modelo de regresión de procesos Gaussianos puede hacer predicciones incorporando conocimientos previos (kernels) y proporcionar medidas de incertidumbre sobre las predicciones [257].

### Formalismo matemático

Un proceso Gaussiano es un proceso aleatorio en el cual a cualquier punto  $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^d$  se le asigna una variable aleatoria  $f(\mathbf{x})$ , donde la distribución de probabilidad conjunta de un número dado de estas variables  $p(f(\mathbf{x}_1), \dots, f(\mathbf{x}_N))$  es en sí misma Guassiana,

$$p(\mathbf{f}|\mathbf{X}) = \mathcal{N}(\mathbf{f}|\boldsymbol{\mu}, \mathbf{K}), \quad (\text{C.1})$$

siendo  $\mathbf{f} = (f(\mathbf{x}_1), \dots, f(\mathbf{x}_N))$ ,  $\boldsymbol{\mu} = (m(\mathbf{x}_1), \dots, m(\mathbf{x}_N))$  y  $\mathbf{K}_{ij} = \kappa(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)$ . El término  $m(\mathbf{x})$  es la función media y es usual tomar  $m(\mathbf{x}) = 0$ . La función  $\kappa$  se define positiva y se denomina *kernel* o función de covariancia. Un proceso Gaussiano es una distribución de funciones cuya forma está definida por  $\mathbf{K}$ . Una de las funciones de covarianza más usuales es la llamada exponencial cuadrada (o RBF), que se define

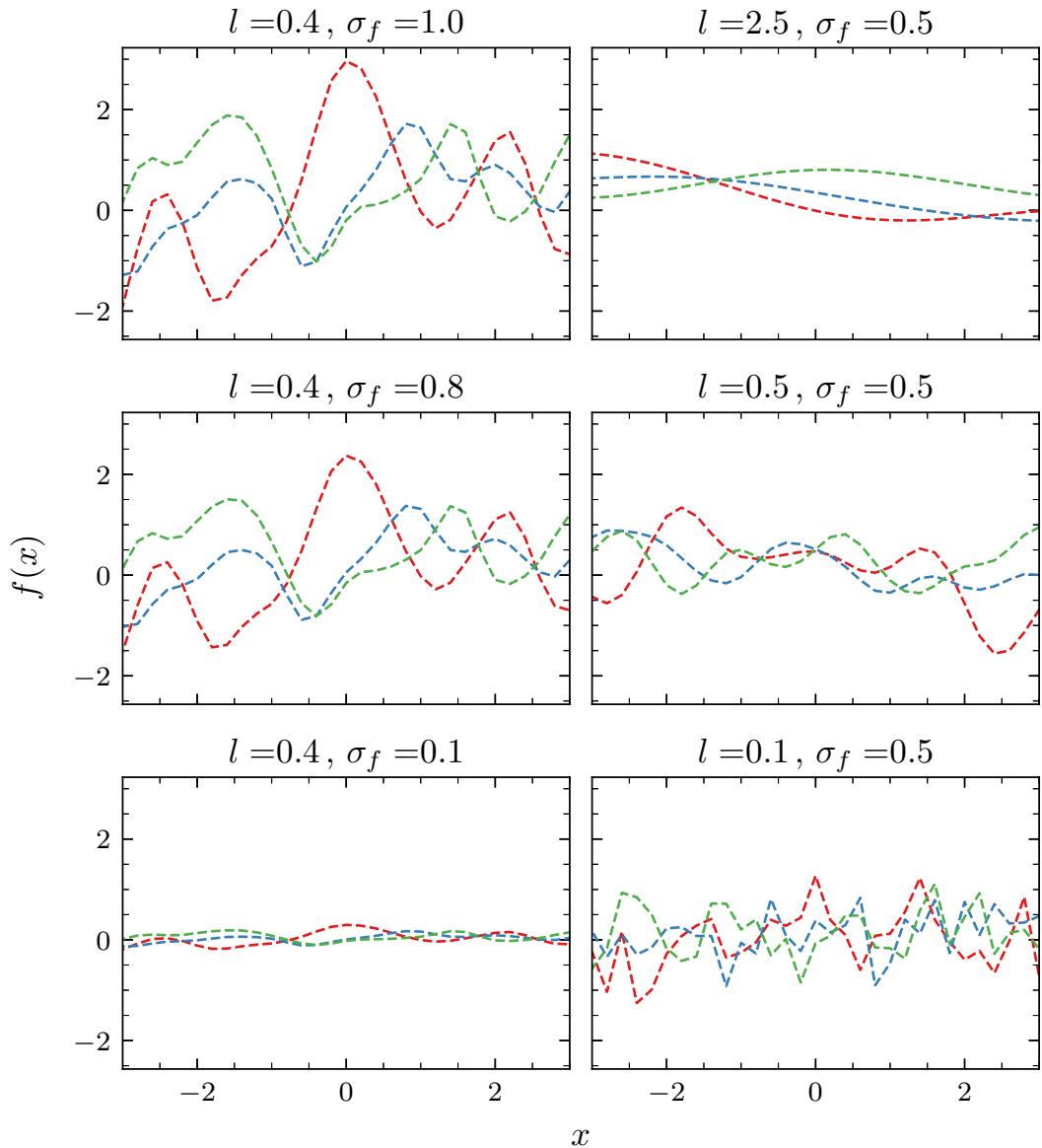


Figure C.1: Ejemplos de funciones aleatorias generadas por la exponencial cuadrada al variar sus hiper-parámetros,  $\sigma_f$  y  $l$ .

como

$$\kappa(\mathbf{x}_p, \mathbf{x}_q) = cov(f(\mathbf{x}_p), f(\mathbf{x}_q)) = \sigma_f^2 e^{-\frac{1}{2l^2}(\mathbf{x}_p - \mathbf{x}_q)^2}. \quad (\text{C.2})$$

La covarianza de la salida  $f(\mathbf{x})$  se escribe como una función de la entrada  $\mathbf{x}$ . La especificación de la función de covarianza da lugar a una distribución de funciones, y en este caso particular,  $l$  determina la longitud característica de dichas funciones y  $\sigma_f$  la varianza de las mismas. Por ejemplo, la Fig. C.1 muestra algunos ejemplos de cómo varían las funciones generadas por el kernel al variar  $\sigma_f$  y  $l$ .

El GP previo  $p(\mathbf{f}|\mathbf{X})$  se puede actualizar en un GP posterior  $p(\mathbf{f}|\mathbf{X}, \mathbf{y})$  después de haber medido algún dato  $\mathbf{y}$ . La distribución posterior puede ser utilizada para realizar predicciones  $\mathbf{f}_*$ , dada una nueva entrada  $\mathbf{X}_*$ ,

$$p(\mathbf{f}_*|\mathbf{X}_*, \mathbf{X}, \mathbf{y}) = \int p(\mathbf{f}_*|\mathbf{X}_*, \mathbf{f})p(\mathbf{f}|\mathbf{X}, \mathbf{y}) d\mathbf{f} \quad (\text{C.3})$$

$$= \mathcal{N}(\mathbf{f}_* | \boldsymbol{\mu}_*, \boldsymbol{\Sigma}_*). \quad (\text{C.4})$$

Esta última ecuación expresa la distribución posterior predictiva, que es también Gaussiana con media  $\boldsymbol{\mu}_*$  y desviación  $\boldsymbol{\Sigma}_*$ . Por definición del GP, la distribución conjunta de los datos observados  $\mathbf{y}$  y las predicciones  $\mathbf{f}_*$  está dada por

$$\begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ \mathbf{f}_* \end{pmatrix} \sim \mathcal{N}\left( \mathbf{0} \begin{pmatrix} \mathbf{K}_y & \mathbf{K}_* \\ \mathbf{K}_*^T & \mathbf{K}_{**} \end{pmatrix} \right) \quad (\text{C.5})$$

con  $N$  datos previos y  $N_*$  nuevos datos,  $\mathbf{K}_y = \kappa(\mathbf{X}, \mathbf{X}) + \sigma_y^2 \mathbb{I} = \mathbf{K} + \sigma_y^2 \mathbb{I}$  es de rango  $N \times N$ ,  $\mathbf{K}_* = \kappa(\mathbf{X}, \mathbf{X}_*)$  es de rango  $N \times N_*$  y  $\mathbf{K}_{**} = \kappa(\mathbf{X}_*, \mathbf{X}_*)$  es de rango  $N_* \times N_*$ . El término  $\sigma_y^2$  está asociado al dispersión de las mediciones. De un significativo trabajo algebraico [257, 258, 264], se puede demostrar que

$$\boldsymbol{\mu}_* = \mathbf{K}_*^T \mathbf{K}_*^{-1} \mathbf{y}, \quad (\text{C.6})$$

$$\boldsymbol{\Sigma}_* = \mathbf{K}_{**} - \mathbf{K}_*^T \mathbf{K}_*^{-1} \mathbf{K}_*. \quad (\text{C.7})$$

## Función de adquisición

Utilizando la distribución posterior dada por el GP, se puede construir una función de adquisición, que determina el próximo punto a evaluar. Una de las funciones de adquisición más conocidas es la función de *expected improvement* (EI), que está dada por

$$a_{\text{EI}} = \begin{cases} (\mu(x) - f(x^*) - \xi)\Phi(\mu, \sigma, \xi) + \sigma(x)\phi(\mu, \sigma, \xi) & , \quad \sigma(x) > 0 \\ 0 & , \quad \sigma(x) = 0, \end{cases} \quad (\text{C.8})$$

donde  $\xi$  es un parámetro y las funciones  $\Phi$  y  $\phi$  son las funciones de distribución acumulativa y de densidad de probabilidad, respectivamente, que no se verán en detalle. La esencia de la función de adquisición está dada por el parámetro  $\xi$ , que permite configurar la función de adquisición en dos modos: exploración o explotación. Cuando  $\xi \ll 1$ ,  $\Phi$  es pequeña y la función de adquisición está regida por la  $\sigma(x)$ : el modelo se configura en exploración y le dará peso a las regiones donde hay mucha incertezza. Por el contrario, cuando  $\xi \gg 1$ , la función de adquisición está determinada por  $\mu(x)$  y se explotarán las regiones cercanas a los máximos encontrados hasta encontrar el mejor resultado.

# Bibliography

- [1] A. M. P. Mendez, D. M. Mitnik, J. E. Miraglia, *Int. J. Quantum Chem.* **116**, 1882–1890 (2016).
- [2] A. M. P. Mendez, D. M. Mitnik, J. E. Miraglia, *Adv. Quant. Chem.* **76**, 117–132 (2018).
- [3] D. M. Mitnik, A. M. P. Mendez, J. E. Miraglia, *Int. J. Quantum Chem.* **120**, e26102 (2020).
- [4] A. M. P. Mendez, D. M. Mitnik, J. E. Miraglia, *Adv. Quant. Chem.* **8**, 179–200 (2019).
- [5] A. M. P. Mendez, C. C. Montanari, J. E. Miraglia, *J. Phys. B*, **53**, 055201 (2020).
- [6] A. M. P. Mendez, C. C. Montanari, J. E. Miraglia, *J. Phys. B*, **53**, 175202 (2020).
- [7] A. M. P. Mendez, C. C. Montanari, D. M. Mitnik, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B* **460**, 114-118 (2019).
- [8] C. C. Montanari, P. A. Miranda, E. Alves, A. M. P. Mendez, D. M. Mitnik, J. E. Miraglia, R. Correa, J. Wachter, M. Aguilera, N. Catarino, R. C. da Silva, *Phys. Rev. A* **101**, 062701 (2020).
- [9] A. M. P. Mendez, J. I. Di Filippo, S. D. López, D. M. Mitnik, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1412**, 132027 (2020).
- [10] A. M. P. Mendez, D. M. Mitnik, en preparación.

- [11] D. R. Bates, “Theoretical Treatment of Collisions between Atomic Systems”. En *At. Mol. Process* Vol. 13. Pure and Applied Physics; Elsevier, 1962.
- [12] M. R. C. McDowell, G. Peach, Phys. Rev. **121**, 1383–1387 (1961).
- [13] D. S. F. Crothers, J Atom. Mol. Opt. Phys. **2010**, 604572 (2010).
- [14] R. D. Rivarola, P. D. Fainstein, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B **24-25**, 240–242 (1987).
- [15] M. S. Pindzola, F. Robicheaux, S. D. Loch, J. C. Berengut, T. Topcu, J. Colgan, M. Foster, D. C. Griffin, C. P. Ballance, D. R. Schultz, T. Minami, N. R. Badnell, M. C. Witthoeft, D. R. Plante, D. M. Mitnik, J. A. Ludlow, U. Kleiman, J. Phys. B **40**, R39-R60 (2007).
- [16] P. G. Burke, *R-Matrix Theory of Atomic Collisions*. Springer–Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- [17] I. Bray, I. B. Abdurakhmanov, J. J. Bailey, A. W. Bray, D. V. Fursa, A. S. Kadyrov, C. M. Rawlins, J. S. Savage, A. T. Stelbovics, M. C. Zammit, J. Phys. B **50**, 202001 (2017).
- [18] O. Zatsarinny, K. Bartschat, J. Phys. B **37**, 2173 (2004).
- [19] C. W. McCurdy, M. Baertschy, T. N. Rescigno, J. Phys. B **37**, R137 (2004).
- [20] B. H. Bransden, C. J. Joachain, *Physics of atoms and molecules*, 2da edición. Pearson Education Limited, Harlow, Inglaterra, 2003.
- [21] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, 1ra edición. University of California Press. Berkeley, Estados Unidos, 1981.
- [22] A. Hibbert, *Advances in atomic and molecular physics*, Vol. 18. Eds: D. Bates, B. Bederson. Elsevier Science & Technology Books, 1982.
- [23] P. Gombás, Handb. Phys. **36**, 109–231 (1956).
- [24] A. E. S. Green, D. L. Sellin, A. S. Zachor, Phys. Rev. **184**, 1 (1969).

- [25] M. Klapisch, Comput. Phys. Comm. **2**, 239 (1971).
- [26] J. C. Phillips, L. Kleinmann, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
- [27] F. Hermann, S. Skillman, *Atomic Structure Calculations*. Prentice-Hall, New York, USA, 1963.
- [28] A. Dalgarno, C. Bottcher, G. A. Victor, Chem. Phys. Lett. **7**, 265 (1970).
- [29] W. E. Bayliss, J. Phys. B **10**, L583 (1977).
- [30] R. D. Cowan, D. C. Griffin, J. Opt. Soc. Am. **66**, 1010 (1976).
- [31] Y. S. Lee, W. C. Ermler, K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. **67**, 5861 (1977).
- [32] L. Fernández-Menchero, S. Otranto, Phys. Rev. A **82**, 022712 (2010).
- [33] C. M. Granados-Castro, *Application of Generalized Sturmian Basis Functions to Molecular Systems*. Tesis de Doctorado. Université de Lorraine, Metz, France y Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2016.
- [34] Q. Wu, W. Yang, J. Chem. Phys. **118**, 2498 (2003).
- [35] I. G. Ryabinkin, S. V. Kohut, V. N. Staroverov, Phys. Rev. Lett. **115**, 083001 (2015).
- [36] P. de Silva, T. A. Wesolowski, Phys. Rev. A **85**, 032518 (2012).
- [37] A. A. Kananenka, S. V. Kohut, A. P. Gaiduk, I. G. Ryabinkin, J. Chem. Phys. **139**, 074112 (2013).
- [38] P. R. T. Schipper, O. V. Gritsenko, E. J. Baerends, Theor. Chem. Acc. **98**, 16–24 (1997).
- [39] C. R. Jacob, J. Chem. Phys. **135**, 244102 (2011).
- [40] A. P. Gaiduk, I. G. Ryabinkin, V. N. Staroverov, J. Chem. Theory Comput. **9**, 3959–3964 (2013).

- [41] P. R. Hilton, S. Nordholm, N. S. Hush, J. Chem. Phys. **67**, 5213 (1997).
- [42] S. Süzer, P. R. Hilton, N. S. Hush, S. Nordholm, J. Elect. Spec. Rel. Phen. **12**, 357 (1977).
- [43] P. R. Hilton, S. Nordholm, N. S. Hush, Chem. Phys. Lett. **64**, 515 (1979).
- [44] P. R. Hilton, S. Nordholm, N. S. Hush, J. Elect. Spec. Rel. Phen. **18**, 101 (1980).
- [45] Ž. Crljen, G. Wendlin, Phys. Rev. A **35**, 1571 (1987).
- [46] R. M. Sternheimer, Phys. Rev. **96**, 951 (1954).
- [47] A. Dalgarno, D. Parkinson, Proc. R. Soc. Lond. A **250**, 422 (1959).
- [48] B. J. Albright, K. Bartschat, P. R. Flicek, J. Phys. B **26**, 337 (1993).
- [49] K. Bartschat, Computational Atomic Physics, Springer–Verlag, 1996.
- [50] K. Bartschat, I. Bray, J. Phys. B **29**, 271 (1996).
- [51] J. I. Di Filippo, *Métodos de Aprendizaje Automático para la obtención de Potenciales Efectivos Atómicos*. Tesis de Licenciatura, Universidad de Buenos Aires, 2019.
- [52] J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [53] R. T. Sharp, G. K. Horton, Phys. Rev. **90**, 317 (1953).
- [54] J. B. Krieger, Y. Li, G. J. Iafrate, Phys. Rev. A **45**, 101-126 (1992).
- [55] A. Görling, Phys. Rev. A **46**, 3753-3757 (1992).
- [56] W. Yang, Q. Wu, Phys. Rev. Lett. **89**, 143002 (2002).
- [57] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, E. R. Davidson, J. Chem. Phys. **124**, 11103 (2006).
- [58] I. G. Ryabinkin, A. A. Kananenka, V. N. Staroverov, Phys. Rev. Lett. **111**, 013001 (2013).

- [59] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2000.
- [60] H. F. Schaefer III, *Quantum Chemistry: The Development of Ab Initio Methods in Molecular Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc: Mineola, New York, 2004.
- [61] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347–1363 (1993).
- [62] M. S. Gordon, M. W. Schmidt, “Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later”. En *Theory Appl. Comput. Chem.*; Dykstra, C. E.; Frenking, G.; Kim, K. S.; Scuseria, G. E. Eds; Elsevier: Amsterdam, 2005.
- [63] C. Froese Fischer, T. Brage, P. Jönsson, *Computational Atomic Structure: An MCHF Approach*, Institute of Physics Publishing: Bristol, UK, 1997.
- [64] W. R. Johnson, *Atomic Structure Theory: Lectures on Atomic Physics*, Springer–Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [65] J. D. Talman, W. F. Shadwick, *Phys. Rev. A* **14**, 36-40 (1976).
- [66] J. D. Talman, *Comput. Phys. Commun.* **54**, 85-94 (1989).
- [67] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [68] S. Rothenberg, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **54**, 2764–2766 (1971).
- [69] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **16**, 217–219 (1972).
- [70] R. Moccia, *J. Chem. Phys.* **40**, 2164 (1964).
- [71] Samson, J. A. R.; Angel, G. C. *Phys. Rev. A* **42**, 1307–1312 (1990).
- [72] W. C. Stolte, V. Jonauskas, D. W. Lindle, M. M. Sant’Anna, D. W. Savin, *Astrophys. J.* **818**, 149 (2016).

- [73] B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis, At. Data Nucl. Data Tables **54**, 181–342 (1993).
- [74] J. A. R. Samson, W. C. Stolte, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **123**, 265–276 (2002).
- [75] D. L. Ederer, Phys. Rev. Lett. **13**, 760–762 (1964).
- [76] A. P. Lukirskii, I. A. Brytov, T. M. Zimkina, Optika i spektr. **17**, 234 (1964).
- [77] B. L. Henke, P. Lee, T. J. Tanaka, R. L. Shimabukuro, B. K. Fujikawa, At. Data Nucl. Data Tables **27**, 1–144 (1982).
- [78] J. A. R. Samson, G. N. Haddad, T. Masuoka, P. N. Pareek, D. A. L. Kilcoyne, J. Chem. Phys. **90**, 6925–6932 (1989).
- [79] M. E. Rudd, Y.-K. Kim, D. H. Madison, J. W. Gallagher, Rev. Mod. Phys. **57**, 965–994 (1985).
- [80] M. E. Rudd, R. D. DuBois, L. H. Toburen, C. A. Ratcliffe, T. V. Goffe, Phys. Rev. A **28**, 3244–3257 (1983).
- [81] E. Brook, M. F. A. Harrison, A. C. H. Smith, J. Phys. B **11**, 3115–3132 (1978).
- [82] M.Ya. Amusia, A.Z. Msezane, V.R. Shaginyan, D. Sokolovski, Phys. Lett. A **330**, 10 (2015).
- [83] M. Cinal, Int. J. Quantum Chem. **120**, e26101 (2019).
- [84] M. E. Casida, D. P. Chong, Chem. Phys. **132**, 391 (1989).
- [85] N. C. Handy, M. T. Marron, H. J. Silverstone, Phys. Rev. **180**, 45 (1969).
- [86] G. S. Handler, D. W. Smith, H. J. Silverstone, J. Chem. Phys. **73**(8), 3936 (1980).
- [87] T. Ishida, K. Ohno, Theor. Chim. Acta **81** 355 (1992).
- [88] M. Cinal, J. Chem. Phys. **132**, 014104 (2010).

- [89] T. A. Weber, R. G. Parr, Phys. Rev. A **3**, 81 (1971).
- [90] T. A. Weber, N. C. Handy, R. G. Parr, J. Chem. Phys. **52**, 1501 (1970).
- [91] R. Baskar, K. A. Lee, R. Yeo, K.-W. Yeoh, Int. J. Med. Sci. **9**, 193–199 (2012).
- [92] A. V. Solov'yov, E. Surdutovich, E. Scifoni, I. Mishustin, W. Greiner, Phys. Rev. E **79**, 011909 (2009).
- [93] N. A. Gafur, M. Sakakibara, S. Sano, K. A. Sera, Water **10**, 1507 (2018).
- [94] D. Benedetti, E. Nunes, M. Sarmento, C. Porto, C. E. Iochims dos Santos, J. Ferraz Dias, J. da Silva, Mutat. Res. **752**, 28–33 (2013).
- [95] I. Abbas, C. Champion, B. Zarour, B. Lasri, J. Hanssen, Phys. Med. Biol. **53**, N41-N51 (2008).
- [96] H. Lekadir, I. Abbas, C. Champion, O. Fojón, R. D. Rivarola, J. Hanssen, Phys. Rev. A **79**, 062710 (2009).
- [97] C. Dal Cappello, P. A. Hervieux, I. Charpentier, F. Ruiz-Lopez, Phys. Rev. A **78**, 042702 (2008).
- [98] C. Champion, H. Lekadir, M. E. Galassi, O. Fojón, R. D. Rivarola, J. Hanssen, Phys. Med. Biol. **55**, 6053–6067 (2010).
- [99] M. E. Galassi, R. D. Rivarola, M. Beuve, G. H. Olivera, P. D. Fainstein, Phys. Rev. A **62**, 022701 (2000).
- [100] P. D. Fainstein, V. H. Ponce, R. D. Rivarola, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **21**, 287 (1988).
- [101] J. E. Miraglia, M. S. Gravielle, Phys Rev A **78**, 052705 (2008).
- [102] J. E. Miraglia, Phys. Rev. A **79**, 022708 (2009).
- [103] C. C. Montanari, J. E. Miraglia, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B **407**, 236–243 (2017).

- [104] M. E. Galassi, C. Champion, P. F. Weck, R. D. Rivarola, O. Fojón, J. Hanssen, Phys. Med. Biol. **57**, 2081–2099 (2012).
- [105] C. Champion, M. E. Galassi, O. Fojón, H. Lekadir, J. Hanssen, R. D. Rivarola, P. F. Weck, A. N. Agnihotri, S. Nandi, L. C. Tribedi, J. Phys.: Conf. Ser. **373**, 012004 (2012).
- [106] A. N. Agnihotri, S. Kasthurirangan, S. Nandi, A. Kumar, M. E. Galassi, R. D. Rivarola, O. Fojón, C. Champion, J. Hanssen, H. Lekadir, P. F. Weck, L. C. Tribedi., Phys. Rev. A **85**, 032711 (2012).
- [107] A. N. Agnihotri, S. Kasthurirangan, S. Nandi, A. Kumar, C. Champion, H. Lekadir, J. Hanssen, P. F. Weck, M. E. Galassi, R. D. Rivarola, O. Fojon, C. Tribedi, J. Phys. B **46**, 185201 (2013).
- [108] H. J. Lüdde, A. Achenbach, T. Kalkbrenner, H.-C. Jankowiak, T. Kirchner, Eur. Phys. J. D **70**, 82 (2016).
- [109] H. J. Lüdde, M. Horbatsch, T. Kirchner, Eur. Phys. J. B **91**, 99 (2018).
- [110] H. J. Lüdde, M. Horbatsch, T. Kirchner, J. Phys. B **52**, 195203 (2019).
- [111] H. J. Lüdde, T. Kalkbrenner, M. Horbatsch, T. Kirchner, Phys. Rev. A **101**, 062709 (2020).
- [112] F. Salvat, J. M. Fernández-Varea, W. Williamson, Comput. Phys. Commun. **90**, 151–168 (1995).
- [113] M. B. Shah, H. B. Gilbody, J. Phys. B **14**, 2361–2377 (1981).
- [114] M. B. Shah, D. S. Elliott, H. B. Gilbody, J. Phys. B **20**, 3501–3514 (1987).
- [115] W. R. Thompson, M. B. Shah, H. B. Gilbody, J. Phys. B **28**, 1321–1330 (1995).
- [116] J. E. Miraglia, arXiv:1909.13682 [physics.atom-ph]

- [117] S. Denifl, T. D. Märk, P. Scheier, “The Role of Secondary Electrons in Radiation Damage”. En *Radiation Damage in Biomolecular Systems. Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering*. Eds: G. García Gómez-Tejedor, M. Fuss. Springer, Dordrecht, 2012.
- [118] C. Champion, M. A. Quinto, J. M. Monti, M. E. Galassi, P. F. Weck, O. Fojón, J. Hanssen, R. D. Rivarola, Phys. Med. Biol. **60**, 7805 (2015).
- [119] M. A. Quinto, J. M. Monti, P. F. Weck, O. Fojón, J. Hanssen, R. D. Rivarola, P. Senot, C. Champion, Eur. Phys. J. D **71**, 130 (2017).
- [120] M. E. Alcocer-Ávila, M. A. Quinto, J. M. Monti, R. D. Rivarola, C. Champion, Sci Rep **9**, 14030 (2019).
- [121] E. Surdutovich, A. V. Solov'yov, Eur. Phys. J. D **68**, 353 (2014).
- [122] P. de Vera, I. Abril, R. Garcia-Molina, A. V. Solov'yov, J. Phys.: Conf. Ser. **438**, 012015 (2013).
- [123] M. E. Rudd, Y.-K. Kim,, D. H. Madison, T. J. Gay, Rev. Mod. Phys. **64**, 441–490 (1992).
- [124] P. Sigmund, A. Schinner, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B **212**, 110–117 (2003).
- [125] Y. Iriki, Y. Kikuchi, M. Imai, A. Ito, Phys. Rev. A **84**, 052719 (2011).
- [126] Nicolas Sens, *Développement d'une méthode de type ‘velocity map imaging’ pour la mesure de sections efficaces d'émission d'électrons par des molécules d'intérêt biologique en collision avec des ions*. Tesis de Doctorado, Physique [physics]. Normandie Université, 2020. Français. NNT: 2020NORMC213. tel-03093903
- [127] S. Bhattacharjee, C. Bagdia, M. R. Chowdhury, A. Mandal, J. M. Monti, R. D. Rivarola, L. C. Tribedi, Phys. Rev. A **100**, 012703 (2019).
- [128] M. A. Rahman , E. Krishnakumar, J. Chem. Phys. **144**, 161102 (2016).

- [129] P. Mozejko, L. Sanche, Radiat Environ. Biophys **42**, 201 (2003).
- [130] H. Q. Tan, Z. Mi, A. A. Bettoli, Phys. Rev. E **97**, 032403 (2018).
- [131] S. A. Zein, M.-C. Bordage, Z. Francis, G. Macetti, A. Genoni, C. Dal Cappello, W.-G. Shin, S. Incerti, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B **488**, 70-82 (2021).
- [132] A. Itoh, Y. Iriki, M. Imai, C. Champion, R. D. Rivarola, Phys. Rev. A **88**, 052711 (2013).
- [133] L. Sarkadi, J. Phys. B **49**, 185203 (2016).
- [134] W. Wolff, H. Luna, L. Sigaud, A. C. Tavares, E. C. Montenegro, J. Chem. Phys. **140**, 064309 (2014).
- [135] M. U. Bug, W. Y. Baek, H. Rabus, C. Villagrasa, S. Meylan, A. B. Rosenfeld, Rad. Phys. Chem. **130**, 459–479 (2017).
- [136] M. Wang, B. Rudek, D. Bennett, P. de Vera, M. Bug, T. Buhr, W. Y. Baek, G. Hilgers, H. Rabus, Phys. Rev. A **93**, 052711 (2016).
- [137] W. Wolff, B. Rudek, L. A. da Silva, G. Hilgers, E. C. Montenegro, M. G. P. Homem, J. Chem. Phys. **151**, 064304 (2019).
- [138] M. Fuss, A. Muñoz, J. C. Oller, F. Blanco, D. Almeida, P. Limão-Vieira, T. P. D. Do, M. J. Brunger, G. García, Phys. Rev. A **80**, 052709 (2009).
- [139] H. Luna, A. L. F. de Barros, J. A. Wyer, S. W. J. Scully, J. Lecointre, P. M. Y. Garcia, G. M. Sigaud, A. C. F. Santos, V. Senthil, M. B. Shah, C. J. Latimer, E. C. Montenegro, Phys. Rev. A **75**, 042711 (2007).
- [140] M. A. Bolorizadeh, M. E. Rudd, Phys. Rev. A **33**, 888 (1986).
- [141] M. E. Rudd, T. V. Goffe, R. D. DuBois, L. H. Toburen, Phys. Rev. A **31**, 492 (1985).
- [142] L. H. Toburen, W. E. Wilson, R. J. Popowich, Radiat. Res. **82**, 27–44 (1980).

- [143] D. Ohsawa, Y. Sato, Y. Okada, V. P. Shevelko, F. Soga Phys. Rev. A **72**, 062710 (2005).
- [144] M. E. Rudd, T. V. Goffe, A. Itoh, Phys. Rev. A **32**, 2128 (1985).
- [145] S. Bhattacharjee, S. Biswas, C. Bagdia, M. Roychowdhury, S. Nandi, D. Misra, J. M. Monti, C. A. Tachino, R. D. Rivarola, C. Champion, L. C. Tribedi, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **49**, 065202 (2016).
- [146] C. Dal Cappello, C. Champion, O. Boudrioua, H. Lekadir, Y. Sato, D. Ohsawa, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B **267**, 781–790 (2009).
- [147] S. Bhattacharjee, S. Biswas, J. M. Monti, R. D. Rivarola, L. C. Tribedi, Phys. Rev A **96**, 052707 (2017).
- [148] W. E. Wilson, L. H. Toburen, Phys. Rev. A **11**, 1303 (1975).
- [149] D. J. Lynch, L. H. Toburen, W. E. Wilson, J. Chem. Phys. **64**, 2616 (1976).
- [150] D. J. Lynch, L. H. Toburen, W. E. Wilson, J. Chem. Phys. **64**, 2616 (1976).
- [151] P. de Vera, I. Abril, R. Garcia-Molina, Phys. Chem. Chem. Phys., **23**, 5079–5095 (2021).
- [152] R. K. Janev, L. P. Presnyakov, J. Phys. B **13**, 4233 (1980).
- [153] R. D. DuBois, E. C. Montenegro, G. M. Sigaud, AIP Conference Proceeding **1525**, 679 (2013).
- [154] E. C. Montenegro, G. M. Sigaud, R. D. DuBois, Phys. Rev. A **87**, 012706 (2013).
- [155] H. Luna, W. Wolff, E. C. Montenegro, L. Sigaud, Phys. Rev. A **99**, 012709 (2019).
- [156] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery J. Comput. Chem. **14**, 1347-1363 (1993).

- [157] N. S. Hush, A. S. Cheung, Chem. Phys. Lett. **34**, 11 (1975).
- [158] B. I. Verkin, L. F. Sukodub, I. K. Yanson, Dokl. Akad. Nauk SSSR **228**, 1452 (1976).
- [159] D. Dougherty, E. S. Younathan, R. Voll, S. Abdulnur, S. P. McGlynn, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **13**, 379 (1978).
- [160] J.-G. Lee, H. Y. Jeong, H. Lee, Bull. Korean Chem. Soc. **24**, 369 (2003).
- [161] A. K. Rappe, A. K., W. A. Goddard III, J. Phys. Chem. **95**, 3358 (1991).
- [162] S. Creutzburg, E. Schmidt, P. Kutza, R. Loetzsche, I. Uschmann, A. Undisz, M. Rettenmayr, F. Gala, G. Zollo, A. Boulle, A. Debelle, E. Wendler, Phys Rev. B **99**, 245205 (2019).
- [163] J. Jeynes, J. L. Colaux, Analyst **141**, 5944 (2016).
- [164] M. Mayer, S. Möller, M. Rubel *et al.*, Nucl. Fusion **60**, 025001 (2020).
- [165] B. He, X. J. Meng, Z. G. Wang *et al.*, Phys. Plasmas **24**, 033110 (2017).
- [166] M. E. Alcocer-Ávila, M. A. Quinto, J. M. Monti *et al.*, Sci. Rep. **9**, 14030 (2019).
- [167] P. de Vera, R. Garcia-Molina, I. Abril, Eur. Phys. J. D **73**, 209 (2019).
- [168] D. Schardt, T. Elsässer, D. Schulz-Ertner, Rev. Mod. Phys. **82**, 383-425 (2010).
- [169] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry* (Academic Press, New York, 1978).
- [170] P. Sigmund, *Particle Penetration and Radiation Effects. General Aspects and Stopping of Swift Point Charges*, Vol. 151. Springer Series en Solid-State Sciences, Springer, Berlin, 2006.
- [171] Códigos disponibles para cálculos de potencial de frenado se pueden encontrar en [www-nds.iaea.org/stopping/stopping\\_prog.html](http://www-nds.iaea.org/stopping/stopping_prog.html)

- [172] H. Paul, A. Schinner, At. Data Nucl. Data Tables **85**, 377-452 (2003).
- [173] GEANT4, A simulation toolkit <https://geant4.web.cern.ch/node/1>
- [174] TALYS-1.95 [https://tendl.web.psi.ch/tendl\\_2019/talys.html](https://tendl.web.psi.ch/tendl_2019/talys.html)
- [175] GEOPIXE, Quantitative PIXE Imaging and Analysis Software  
<http://nmp.csiro.au/GeoPIXE.html>
- [176] P. K. Diwan, S. Kumar, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B **359**, 78-84 (2015).
- [177] S. Damache, S. Ouichaoui, A. Belhout, A. Medouni, I. Toumert, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B **225**, 449-463 (2004).
- [178] D. Moussa, S. Damache, S. Ouichaoui, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B **268**, 1754-1758 (2010); **343**, 44-47 (2015).
- [179] C. C. Montanari, D. M. Mitnik, C. D. Archubi, J. E. Miraglia, Phys. Rev. A **79**, 032903 (2009); Phys. Rev. A **80**, 012901 (2009).
- [180] M. Klapisch, Comput. Rend. Acad. Sci. **265**, 914 (1967).
- [181] M. Klapisch, B. Fraenkel, J. L. Schwob, J. Oreg, J. Opt. Soc. Am. **62**, 148 (1977).
- [182] A. Bar-Shalom, M. Klapisch, J. Oreg, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **71**, 169–188 (2001).
- [183] C. C. Montanari, J. E. Miraglia, Phys. Rev. A **96**, 012707 (2017).
- [184] N. D. Mermin, Phys. Rev. B **1**, 2362 (1970).
- [185] C. C. Montanari, J. E. Miraglia, Adv. Quantum Chem. **65**, 165 (2013).
- [186] P. M. Echenique, R. M. Nieminen, R. H. Ritchie, Sol. State Comm. **37**, 779-781 (1981).

- [187] I. Nagy, A. Arnaud, P. M. Echenique, E. Zaremba, Phys. Rev. B **40**, 11983 (1989).
- [188] C. C. Montanari, J. E. Miraglia, N. R. Arista, Phys. Rev. A **62**, 052902 (2000).
- [189] G. Williams en [xdb.lbl.gov/Section1/Sec\\_1-1.html](http://xdb.lbl.gov/Section1/Sec_1-1.html)
- [190] J. P. Desclaux, Atomic Data and Nuclear Data Tables **12**, 311 (1973).
- [191] W. S. M. Werner, K. Glantschnig, C. Ambrosch-Draxl, J. Phys. Chem. Ref. Data **38**, 1013-1092 (2009).
- [192] D. W. Lynch, C. G. Olson, J. H. Weaver, Phys. Rev. B **11**, 3617 (1975).
- [193] D. Isaacson, *Compilation of rs values*, New York University Rep. No. 02698 (National Auxiliary Publication Service, NY 1975).
- [194] P. Romaniello, P. L. de Boeij, F. Carbone, D. van der Marel, Phys. Rev. B **73**, 075115 (2006).
- [195] N. Strange, A. Svane, W. M. Temmerman, Z. Szotek, H. Winter, Nature **399**, 756–758 (1999).
- [196] C. Bonnelle, N. Spector “Rare-Earths and Actinides in High Energy Spectroscopy”. En *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*. Springer, 2015.
- [197] D. Roth, B. Bruckner, M. V. Moro, S. Gruber, D. Goebel, J. I. Juaristi, M. Alducin, R. Steinberger, J. Duchoslav, D. Primetzhofer, P. Bauer, Phys. Rev. Lett. **118**, 103401 (2017).
- [198] J. Lindhard, M. Scharff, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk **27**, 1 (1953).
- [199] W. K. Chu, D. Powers, Rev. Lett. A **40**, 23 (1972).
- [200] E. I. Sirotinin, A. F. Tulinov, V. A. Khodyrev, V. N. Mizgulin, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **4**, 337 (1984).
- [201] G. Schiwietz, P. L. Grande, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B **175-177**, 125-131 (2001); Código CasP, disponible en [www.casp-program.org](http://www.casp-program.org)

- [202] G. Schiwietz, P. L. Grande, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B **273**, 1-5 (2012); P.L. Grande, G. Schiwietz, Phys. Rev. A **58**, 3796 (1998).
- [203] A. Schinner, P. Sigmund, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B **460**, 19 (2019); P. Sigmund, A. Schinner, Eur. Phys. J. D **12**, 425 (2000). Código DPASS, disponible en [www.sdu.dk/en/DPASS/](http://www.sdu.dk/en/DPASS/)
- [204] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, M. D. Ziegler, *SRIM, The Stopping and Range of Ions in Matter*, (SRIM Co. Maryland, USA, 2008); SRIM2013, Computer Program and Manual. Disponible en [www.srim.org](http://www.srim.org).
- [205] ICRU report 49, *Stopping Powers and Ranges for Protons and Alpha Particles*, International Commission on Radiation Units and Measurements (1993).
- [206] M. V. Moro, P. Bauer, D. Primetzhofer, Phys. Rev. A **102**, 022808 (2020).
- [207] C. C. Montanari, H. Paul, [www-nds.iaea.org/stopping/](http://www-nds.iaea.org/stopping/).
- [208] N. Shiomi-Tsuda, N. Sakamoto, H. Ogawa, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **115**, 88 (1996).
- [209] N. Shiomi-Tsuda, N. Sakamoto, R. Ishiwari, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **93**, 391 (1994).
- [210] H. Bichsel, T. Hiraoka, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **66**, 345 (1992).
- [211] K. Ogino, T. Kiyosawa, T. Kiuchi, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **33**, 155 (1988).
- [212] Th. Krist, P. Mertens, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **218**, 790 (1983), Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **218**, 821 (1983).
- [213] C. Celedon, E. A Sanchez, L. Salazar Alarcón, J. Guimpel, A. Cortés, P. Vargas, N. R. Arista, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **360**, 103 (2015).
- [214] D. Göebel, D. Roth, P. Bauer, Phys. Rev. A **87**, 062903 (2013).
- [215] D. Primetzhofer Phys. Rev. B **86**, 094102 (2012).

- [216] N. Sakamoto, H. Ogawa, M. Mannami, K. Kimura, Y. Susuki, M. Hasegawa, I. Hatayama, T. Noro, H. Ikegami, Rad. Effects Defects in Solids **117**, 193 (1991).
- [217] R. Ishiwari, N. Shiomi, N. Sakamoto, Phys. Lett. A **75**, 112 (1979).
- [218] R. Ishiwari, N. Shiomi, S. Shirai, Y. Uemura, Phys. Lett. A **48**, 96 (1974).
- [219] K. Bartschat, O. Zatsarinny, I. Bray, D. V. Fursa, A. T. Stelbovics, J. Phys. B **37**, 2617 (2004).
- [220] O. Zatsarinny, K. Bartschat, D. V. Fursa, I. Bray, J. Phys. B **49**, 235701 (2016).
- [221] C. P. Ballance, D. C. Griffin, J. Colgan, S. D. Loch, M. S. Pindzola, Phys. Rev. A **68**, 062705 (2003).
- [222] C. P. Ballance, N. R. Badnell, D. C. Griffin, S. D. Loch, D. M. Mitnik, J. Phys. B **36**, 235–246 (2003).
- [223] N. R. Badnell, D. C. Griffin, D. M. Mitnik, J. Phys. B **36**, 1337–1350 (2003).
- [224] D. M. Mitnik, D. C. Griffin, C. P. Ballance, N. R. Badnell, J. Phys. B **36**, 717–730 (2003).
- [225] K. Ikeda *et al.*, Nucl. Fusion **47**, 6 (2007).
- [226] M. J. Rubel *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **100**, 062028 (2008).
- [227] C. P. Deliyannis, “Lithium and Beryllium as diagnostics of stellar interior physical processes.” En *Stellar Clusters and Associations: Convection, Rotation, and Dynamos*, vol. 198, p. 235 (2000).
- [228] K. Bartschat, P. G. Burke, M. P. Scott, J. Phys. B **30**, 5915 (1997).
- [229] J. Colgan, S. D. Loch, M. S. Pindzola, C. P. Ballance, D. C. Griffin, Phys. Rev. A **68**, 032712 (2003).
- [230] D. V. Fursa, I. Bray, J. Phys. B **30**, 5895 (1997).
- [231] I. Bray, D. V. Fursa, Phys. Conf. Ser. **576**, 012001 (2015).

- [232] F. Blanco, F. Ferreira da Silva, P. Limão-Vieira, G. García, Plasma Sources. Sci. Technol. **26**, 085004 (2017).
- [233] P.G. Burke, W.D. Robb, Adv. At. Mol. Phys. **11**, 143 (1975).
- [234] D. C. Griffin, M. S. Pindzola, Adv. At. Mol. Opt. Phys. **54**, 203 (2007).
- [235] N. R. Badnell, <http://amdpp.phys.strath.ac.uk/tamoc/>.
- [236] D. M. Mitnik, M. S. Pindzola, D. C. Griffin, N. R. Badnell, J. Phys. B **32**, L479 (1999).
- [237] D. M. Mitnik, D. C. Griffin, N. R. Badnell, J. Phys. B **34**, 4455 (2001).
- [238] C. P. Ballance, D. C. Griffin, J. Phys. B **37**, 2943 (2004).
- [239] V. M. Burke, P. G. Burke, N. S. Scott, Comput. Phys. Commun. **69**, 76 (1992).
- [240] D. C. Griffin, N. R. Badnell, M. S. Pindzola, J. Phys. B **31**, 3713–3727 (1998).
- [241] M. J. Seaton, J. Phys. B **18**, 2111 (1985).
- [242] L. Fernández-Menchero, A. C. Conroy, C. P. Ballance, N. R. Badnell, D. M. Mitnik, T. W. Gorczyca, M. J. Seaton, Comput. Phys. Commun. **256**, 107489 (2020).
- [243] N. R. Badnell, Comput. Phys. Commun. **7**, 1528 (2011).
- [244] A. Burgess, H. E. Mason, J. A. Tully Astron. Astrophys. **217**, 319–328 (1989).
- [245] W. Müller, J. Flesch, W. Meyer, J. Chem. Phys. **80**, 3297 (1984).
- [246] C. Loughlin, G. A. Victor, Adv. At. Mol. Phys. **25**, 163 (1988).
- [247] M. J. Seaton, P. M. H. Wilson, J. Phys. B **5**, L1-3 (1972).
- [248] C. Loughlin, G. A. Victor, *Atomic Physics* vol. 3. Eds: S. J. Smith, G. K. Walters. Springer, New York: Plenum (1973).
- [249] J. Migdalek, W. E. Baylis, J. Phys. B **11**, 17 (1978).

- [250] D. W. Norcross, M. J. Seaton, *J. Phys. B* **9**, 2983 (1976).
- [251] F. Dipti, T. Das, K. Bartschat, I. Bray, D.V. Fursa, O. Zatsarinny, C. Ballance, H.-K. Chung, Y. Ralchenko, *At. Data Nucl. Data Tables* **127-128**, 1–21 (2019).
- [252] M. J. D. Powell, *Comput. J.* **7**, 155–162 (1964).
- [253] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, 3ra Ed. 2007.
- [254] A. Gelman, J. B. Carlin, H. S. Stern, D. B. Dunson, A. Vehtari, D. B. Rubin, *Bayesian Data Analysis*, 3ra Edición. Chapman & Hall/CRC Texts in Statistical Science (2013).
- [255] D. Barber, *Bayesian Reasoning and Machine Learning*, Cambridge University Press, 2012.
- [256] J. S. Bergstra, R. Bardenet, Y. Bengio, B. Kégl, “Algorithms for Hyper-Parameter Optimization” en *Advances in Neural Information Processing Systems* 24. Eds: J. Shawe-Taylor, R. S. Zemel, P. L. Bartlett, F. Pereira, K. Q. Weinberger, Curran Associates Inc., pp. 2546–2554, 2011.
- [257] C. E. Rasmussen, C. K. I. Williams, *Gaussian Processes for Machine Learning*. MIT Press, 2006.
- [258] K. P. Murphy, *Machine learning: A probabilistic perspective*. MIT Press, 2012.
- [259] The GPyOpt authors, *GPyOpt: A Bayesian Optimization framework in python*, <http://github.com/SheffieldML/GPyOpt> (2016).
- [260] A. Kramida *et al.*, NIST Atomic Spectra Database (version 5.6.1).
- [261] A. Dalgarno, *Ada. Phys.* **11**, 281–315 (1962).
- [262] P. Sitz, *J . Chem. Phys.* **55**, 1481 (1971).
- [263] P. J. A. Buttle, *Phys. Rev.* **160**, 719 (1967).

[264] N. de Freitas, Machine Learning lectures, UBC, Computer Science Department  
<https://www.cs.ubc.ca/nando/540-2013/lectures.html> (2013).