



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, 2020

Índice general

Índice de figuras	III
Índice de tablas	V
Índice de acrónimos	VI
Resumen	VII
Abstract	VIII
1. Ionización de átomos y moléculas simples	1
1.1. Introducción	1
1.2. El método de la inversión depurada	3
1.2.1. La inversión directa	4
1.2.2. Dificultades de la inversión directa	5
1.2.3. Método de depuración	8
1.2.3.1. Optimización de la carga DIM	8
1.3. Potenciales moleculares	10
1.3.1. Inversión y depuración con bases gaussianas	11
1.4. Resultados	13
1.4.1. Descripción de blancos colisionales	13
1.4.1.1. Helio	13
1.4.1.2. Nitrógeno	14
1.4.1.3. Neón	14
1.4.1.4. Metano	17
1.4.2. Fotoionización	19
1.4.3. Ionización por impacto de protón	21
1.5. Conclusiones	21

2. Ionización de moléculas biológicas	23
2.1. Introducción	23
2.2. Ionización de átomos	25
2.2.1. Distribución energética de electrones	26
2.2.2. Distribución angular de electrones	28
2.3. Ionización de moléculas	30
2.3.1. El modelo estequiométrico	30
2.3.2. Reglas de escala	31
2.3.2.1. Regla de Toburen	31
2.3.2.2. Escaleo CDW	33
2.3.3. Estructura molecular de los blancos	36
2.3.3.1. Un modelo estequiométrico modificado	37
2.4. Conclusiones	38
3. Pérdida de energía de iones en elementos pesados	40
3.1. Introducción	40
3.2. Descripción de blancos relativistas	42
3.2.1. Energía de ligadura y valores medios	43
3.2.2. Discusión sobre valores para sólidos	44
3.3. Pérdida de energía	46
3.4. Resultados	49
3.5. Conclusiones	50
4. Conclusiones generales	58
A. La ecuación normal	61
Bibliografía	63

Índice de figuras

1.1.	Características físicas del potencial y carga efectiva.	5
1.2.	Función de onda radial y carga efectiva correspondiente.	6
1.3.	Función de onda radial y su derivada segunda de K.	7
1.4.	Dependencia de Δr del orden de aproximación numérica.	7
1.5.	Procedimiento de optimización del potencial DIM.	9
1.6.	Inversión de funciones de onda descritas con conjuntos de base.	12
1.7.	Cargas efectivas DIM de nitrógeno.	15
1.8.	Cargas efectivas DIM de metano.	18
1.9.	Fotoionización de helio.	19
1.10.	Fotoionización de nitrógeno.	20
1.11.	Fotoionización de neón.	20
1.12.	Fotoionización de metano.	21
2.1.	Sección eficaz total de ionización reducida de átomos relevantes.	26
2.2.	Distribución energética media de electrones emitidos.	27
2.3.	Distribución angular media de electrones emitidos.	29
2.4.	Sección eficaz total de ionización reducida de moléculas (parte 1).	32
2.5.	Sección eficaz total de ionización reducida de moléculas (parte 2).	33
2.6.	Sección eficaz de ionización por electrón débilmente ligado.	34
2.7.	Sección eficaz de ionización por impacto de protón en términos de n_e	36
2.8.	Energías de ligadura moleculares teóricas de ADN y ARN.	37
3.1.	Present theoretical relativistic binding energies (filled symbols), Dirac–Fock relativistic results [120] (\times symbols) and experimental values [119] (hollowed circles) of Zr, Nb, Hf and Ta.	52
3.2.	Present theoretical relativistic binding energies (filled symbols), Dirac–Fock relativistic results [120] (\times symbols) and experimental values [119] (hollowed circles) of Pd, Gd, Er, Os and Pt.	53

3.3.	Ratio between experimental and theoretical binding energies; $E^{\text{expt}}/E^{\text{th}}$ is shown with black solid line and $E^{\text{expt}}/E^{[120]}$ with red dashed line. The orbitals correspond to the given in Figs. 3.1 and 3.2.	54
3.4.	(a) Binding energies of Hf. Present relativistic and available non-relativistic [167] values are given with filled symbols. Experimental measurements for solids [168] are depicted with open circles. (b) Corresponding relative errors respect to experimental data.	55
3.5.	(color online) Theoretical stopping cross sections of protons in hafnium. Blue dash-dotted-line, the non-perturbative SPCC for the FEG; blue solid-line, ML results for the FEG (includes plasmon excitation); red solid and dotted-lines, the SLPA results for bound electrons with and without $5p$ - $4f$ screening, respectively. Black curves, total stopping adding the FEG and bound $1s$ - $4f$ contributions: dash-dotted-line, SPCC (FEG) + SLPA (bound); solid-line, ML (FEG) + SLPA (bound) with $4f$ - $5p$ screening; dotted-line, ML (FEG) + SLPA (bound) without $4f$ - $5p$ screening. The vertical grey dashed-line indicates the energy of 37 keV above which plasmon excitation is possible.	56
3.6.	(color online) Stopping power cross section of hafnium for protons. Symbols: solid circles, present values; open circles, previous data [133]. Curves: Black solid-line, present full theoretical results with $4f$ - $5p$ screening; pink dash-dot line, theoretical CasP5.2 [149, 150] values; orange dash-double-dot line, theoretical DPASS [151] results; green dotted-line, semi-empirical SRIM-2013 [152]; violet dashed-line, ICRU49 [153] tabulated values.	57

Índice de tablas

1.1.	Parámetros de la carga efectiva del helio.	14
1.2.	Energías y radios medios obtenidos con DIM y HF para helio.	14
1.3.	Parámetros de ajuste de cargas efectivas de nitrógeno.	15
1.4.	Energías y valores medios orbitales de nitrógeno.	16
1.5.	Energías y parámetros de ajuste de cargas efectivas de metano.	18
2.1.	Blancos moleculares estudiados y clasificados en tres familias.	30
2.2.	Números de escala CDW y números de escala de Toburen.	35
2.3.	Cargas efectivas medias de Mulliken por átomo y nueva formula este- quiométrica	38
3.1.	Present theoretical FEG parameters for Zr, Nb, Pd, Gd, Er, Hf, Ta, Os, and Pt: Z , nuclear charge, N_e , the number of electrons in the FEG; r_S , the Wigner–Seitz radio; and E_F , the Fermi energy.	46
3.2.	Stopping power values S_{exp} of hafnium for protons measured in this work. $\Delta E/E$ values are also shown.	49

Índice de acrónimos

BOA. Born–Oppenheimer Approximation	10
BS. Basis Sets	11
CDW. Continuum Distorted Wave–Eikonal Initial State	23
DFT. Density Functional Theory	1
ML. Mermin–Lindhard	41
DIM. Depurated Inversion Method	2
FBA. First Born Aproximation	2
FD. Finite Differences	11
FEG. Free Electron Gas	41
GTO. Gaussian–type orbital	11
HF. Hartree–Fock	1
KS. Kohn–Sham	2
LCAO. Linear Combination of Atomic Orbitals	11
MO. Molecular Orbital	11
OEP. Optimized Effective Potential	1
QED. Quantum Electrodynamic	42
SCE. Single–Center Expansion	10
SLPA. Shellwise Local Plasma Approximation	40
SPCC. Screened Potential with Cusp Condition	41
SSM. Simplest Stoichiometric Model	24
THF. Tetrahydrofuran	24
UGBS. Universal Gaussian Basis Set	11

Optimización de blancos atómicos y moleculares en procesos colisionales

En esta Tesis, se estudian procesos colisionales inelásticos que surgen de la interacción de iones y electrones con blancos atómicos y moleculares. Los sistemas examinados a lo largo de este trabajo de investigación tienen diversas aplicaciones, que van desde el diagnóstico de plasmas astrofísicos, caracterización y mejoramiento del diseño de materiales, hasta la evaluación de daño por iones y radiación. En el tratamiento de problemas colisionales, es de fundamental importancia contar una precisa representación de los blancos. Si bien el desarrollo teórico que permite conocer la dinámica de átomos y moléculas está determinada por la solución de la ecuación de Schrödinger correspondiente, es sabido que la resolución exacta de sistemas complejos es una tarea imposible de realizar. Por ello, hemos desarrollado diversas técnicas, cada una de ellas orientada a un problema colisional diferente. Estos desarrollos incluyen un “método de inversión depurada” (DIM) para la obtención de potenciales efectivos atómicos y moleculares, un método Bayesiano para la optimización de la estructura del blanco en cálculos de colisiones electrónicas, la implementación de métodos relativistas para el frenado de iones en elementos pesados, y un modelo estequiométrico para el cálculo de ionización en moléculas biológicas. Todos estos métodos han sido desarrollados desde primeros principios y son implementados originalmente en este trabajo de Doctorado.

Palabras claves: Átomos, Moléculas, Optimización de blancos, Procesos colisionales

Optimization of atomic and molecular targets in collisional processes

In this Thesis, the inelastic collisional processes arising from the interaction of ions and electrons with atomic and molecular targets are studied. The systems examined throughout this research work are of interest in several fields, from astrophysical plasma diagnostics, characterization and improvement of material design, to the evaluation of damage caused by ions and radiation. In examining collisional problems, it is of great importance to represent the atomic or molecular targets accurately. Although the theoretical grounds that allow one to determine the dynamics of such systems are given by the solutions of the corresponding Schrödinger equation, it is well known that the exact solution for complex systems cannot be obtained. Therefore, we have developed several techniques, each design to be implemented to solve a particular collisional problem. These procedures include a “depurated inversion method” (DIM) to obtain effective atomic and molecular potentials, a Bayesian method to optimize the atomic structure of the target in electron impact calculations, the implementation of relativistic methods to compute the stopping power in heavy elements, and a stoichiometric model to attain the ionization of biological molecules. All these methods have been developed from first principles, and they are originally implemented in this dissertation.

Palabras claves: Atoms, Molecules, Target optimization, Collisional processes

Capítulo 1

Ionización de átomos y moléculas simples

1.1. Introducción

La exitosa idea de reemplazar la interacción no local de muchas partículas por una ecuación de un electrón abrió la posibilidad de estudiar sistemas extremadamente complejos con gran precisión. En este contexto, el éxito de la teoría del funcional de la densidad [1, 2] (DFT) despegó cuando avances cruciales en los términos de intercambio y correlación le dieron a la teoría poder predictivo para competir con métodos dependientes de funciones de onda hasta el momento bien estudiados [3]. La importancia de los potenciales de intercambio y correlación en el mundo de la físico-química está particularmente enfatizado en varios trabajos [4, 5]. En general, los potenciales de intercambio son construidos por aproximaciones locales al operador de intercambio de Hartree–Fock (Hartree–Fock (HF)), i.e., el potencial de Slater [6], el potencial efectivo optimizado (Optimized Effective Potential (OEP)) [7, 8, 9], el potencial de Krieger–Li–Iafrate[10] y varios otros [11, 12, 13, 14].

Por otro lado, el cálculo de procesos colisionales inelásticos requiere la correcta representación de los estados ligados y/o continuos involucrados en tales procesos. La existencia hipotética de un potencial efectivo local que permita la representación de dichos estados permitiría obtener las funciones de onda ortogonales de las partículas intervinientes de manera más directa. Esta aproximación debería incluir potenciales efectivos orbitales, una característica ausente en la mayoría de los métodos de funcional de la densidad existentes. Los métodos de pseudopotenciales tales como ABINIT [15] o USPP [16] no se pueden usar ya que éstos ignoran gran parte de la región interna de las funciones de onda. Estas regiones contienen características del

sistema que tienen un rol importante en ciertos procesos colisionales, tales como la condición de cúspide en los procesos de captura electrónica e ionización.

El problema inverso que supone la determinación de potenciales centrales a partir de funciones de onda y/o densidades electrónicas conocidas es una técnica bien estudiada en la comunidad de DFT [18, 17, 19]. La extracción de los verdaderos potenciales de intercambio-correlación de Kohn-Sham (Kohn-Sham (KS)) a partir de densidades electrónicas casi exactas ha sido estudiada en sistemas de dos electrones tales como He [20], iones de la secuencia electrónica de He [21], y H_2 [22, 20], así como también problemas con solución exacta (por ejemplo, el caso de un potencial armónico externo [23]).

Algunos trabajos, en donde se resuelve el problema inverso, los autores proponen un potencial de Kohn-Sham particular y resuelven el sistema de ecuaciones correspondiente, obteniendo orbitales de KS [24, 25, 26]. A través de la inversión, obtienen un potencial de KS reconstruido, que coincide con el original en casi en toda su extensión excepto en algunas regiones cerca del origen, donde aparecen grandes oscilaciones. En algunos casos el potencial reconstruido está tan distorsionado que es imposible de reconocerlo [20, 27]. El mismo procedimiento fue sugerido hace varios años por Hilton *et al.*, en aplicaciones circunscriptas al cálculo de procesos de fotoionización en átomos [28, 29], agua [30] y otras moléculas [31, 32]. A su vez, estos trabajos se refieren a un trabajo previo en polarizabilidad atómica llevada a cabo por Sternheimer [33] y Dalgarno y Parkinson [34]. Sin embargo, los autores se enfocaron en los resultados de secciones eficaces de fotoionización y no proveyeron detalles acerca de la calidad de los potenciales y las funciones de onda implementados.

En este contexto, emerge la idea del método de Inversión Depurada (DIM) [35, 36], que permite la obtención de potenciales efectivos mediante la sustitución de las ecuaciones acopladas de muchos electrones por una ecuación de tipo Kohn-Sham. En primer lugar, los potenciales son obtenidos mediante la inversión directa de la ecuación de un electrón. Luego, se realiza una optimización, imponiendo las condiciones de borde apropiadas de forma analítica. De esta manera, los potenciales DIM se parametrizan mediante simple expresiones.

En este capítulo, exploramos la posibilidad de implementar la aproximación del potencial efectivo en la teoría de colisiones atómicas para describir procesos inelásticos. En particular, examinaremos la ionización de átomos multielectrónicos y moléculas con pocos átomos por el impacto de protones y fotones. Una amplia variedad de métodos de primeros principios han sido implementados para el cálculo de secciones eficaces de ionización, desde las primeras implementaciones de la primera aproximación de Born (FBA) [37, 38], hasta los métodos más sofisticados de tratamiento totalmente mecanocuántico [39, 40, 41, 42]. En el caso de blancos atómicos o mole-

culares, presentaremos resultados de secciones eficaces teóricas que serán comparadas con datos experimentales. No es nuestra intención hacer un repaso detallado de los métodos teóricos existentes, y ampliamente detallados en la bibliografía. El objetivo principal de este capítulo es ilustrar el uso efectivo de los potenciales DIM en aplicaciones colisionales. Para este fin realizaremos ciertas simplificaciones:

1. Los cálculos están restringidos a los hamiltonianos que describen sólo el proyectil, el blanco y el electrón activo;
2. Los elementos de matriz de transición se consideran en primer orden perturbativo. Si el primer orden fallase, no tendría sentido extender el cálculo a términos mayores de la serie.

Por simplicidad, restringiremos nuestros cálculos sólo se enmarca en la FBA, que se conoce reproduce razonablemente las secciones eficaces experimentales de diversos procesos en el rango de energía intermedio-alto del proyectil. Más aún, dentro de este rango de energía y orden de aproximación, se sabe que los orbitales de Hartree–Fock proporcionan el límite correcto a altas energías.

Examinaremos los procesos inelásticos mencionados anteriormente en el caso de tres átomos: litio, nitrógeno y neón. En este contexto, inspeccionaremos la influencia de la descripción del blanco mediante el potencial DIM en las secciones eficaces cuando la complejidad del blanco incrementa según el número de electrones.

Por otro lado, la descripción de sistemas moleculares constituye un verdadero desafío debido a su simetría no esférica y multicéntrica. Se han desarrollado un gran número de aproximaciones teóricas de primeros principios y semi-empríricas [43, 44, 45] con este fin a lo largo de los años. Hacia el final de este capítulo, presentamos una extensión del método DIM para sistemas moleculares simples, proveyendo una nueva expresión paramétrica para potenciales moleculares. La descripción del blanco es examinada en procesos colisionales de primer orden, usando como ejemplo la molécula de metano a lo largo de dicho estudio.

1.2. El método de la inversión depurada

El método de inversión depurada consiste en suponer que los orbitales de átomos multielectrónicos pueden ser representados por las soluciones de un sistema de ecuaciones de un electrón activo para el cual existe un potencial efectivo que gobierna la dinámica del átomo. Suponiendo que las funciones de onda u_{nl} , que representan las soluciones de la ecuación (??), pueden ser aproximadas por funciones de onda de Hartree–Fock (HF) u_{nl}^{HF} ; entonces, existe un potencial efectivo local correspondiente

V_{nl}^{HF} que genera tales funciones de onda. Así, mediante esta suposición, convertimos el método de HF en un conjunto de ecuaciones de Kohn–Sham cuyas soluciones son las funciones de onda de Hartree–Fock,

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

A su vez, y debido a la naturaleza de las soluciones, el potencial efectivo generador

$$V_{nl}^{\text{HF}}(r) = V^{\text{ext}}(r) + V^{\text{dir}}(r) + V_{nl}^{\text{int}}(r), \quad (1.2)$$

está compuesto por un potencial externo V^{ext} , el potencial directo o de Hartree V^{dir} , y el potencial de intercambio orbital V_{nl}^{int} . A diferencia de los potenciales más generales, este potencial no tiene el término de correlación electrónica ya que las soluciones de Hartree–Fock no lo incluyen. En el caso de un átomo en fase gaseosa, el potencial externo está queda determinado por el campo coulombiano del núcleo, mientras que el potencial de Hartree constituye la repulsión electrostática electrónica.

1.2.1. La inversión directa

Dado que las funciones de onda u_{nl}^{HF} y energía orbitales $\varepsilon_{nl}^{\text{HF}}$ de Hartree–Fock son conocidas (calculadas numéricamente con los códigos HF de C. F. Fischer [46], y NRHF de W. Johnson [47]), es posible implementar la inversión directa de la ecuación (1.1). Así, obtenemos el *potencial invertido HF*

$$V_{nl}^{\text{HF}}(r) = \frac{1}{2} \frac{1}{u_{nl}^{\text{HF}}(r)} \frac{d^2}{dr^2} u_{nl}^{\text{HF}}(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \varepsilon_{nl}^{\text{HF}}, \quad (1.3)$$

el cual queda totalmente determinado por las soluciones u_{nl}^{HF} y $\varepsilon_{nl}^{\text{HF}}$.

Inspeccionando el comportamiento de los potenciales invertidos, notamos que éstos tienen una forma coulombiana. Suponiendo que todos los potenciales invertidos siguen este comportamiento, ilustrado a la izquierda de la figura 1.1, es conveniente definir una *carga invertida HF*

$$Z_{nl}^{\text{HF}}(r) \equiv -r V_{nl}^{\text{HF}}(r). \quad (1.4)$$

Esta carga efectiva, esquematizada del lado derecho de la figura 1.1, deberá cumplir con condiciones de borde definidos por la naturaleza del blanco a describir. Esto es, en el origen la carga deberá ser igual a la carga nuclear del átomo, mientras que asintóticamente la carga debe ser igual a uno, debido al apantallamiento electrónico.

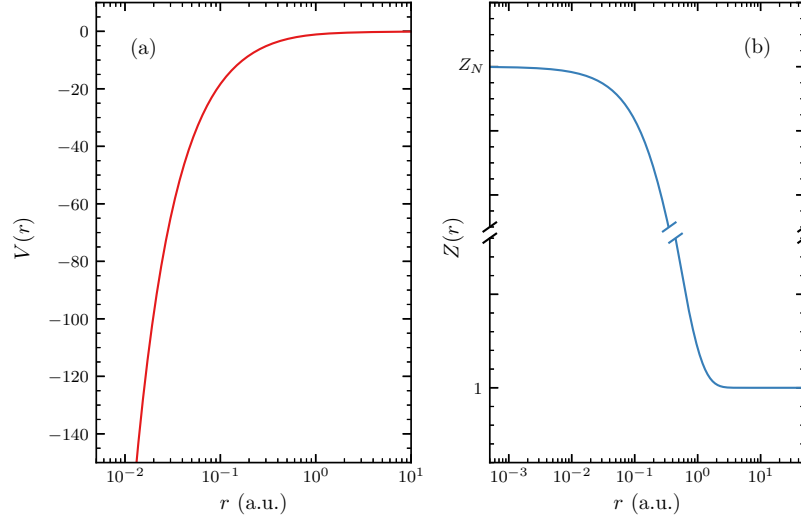


Figura 1.1: Ilustración de las características físicas esperadas del (a) potencial y (b) carga efectiva del blanco.

1.2.2. Dificultades de la inversión directa

A pesar que el procedimiento de inversión de la ecuación (1.3) es directo, éste no está libre de serias dificultades numéricas. La inversión de funciones de onda de Hartree–Fock tiene asociada tres defectos que surgen de las características propias del método; los nodos genuinos no son estrictamente puntos de inflexión, el decaimiento exponencial de los orbitales sigue el comportamiento orbitales tipo Hartree, mientras que el método autoconsistente conduce a la aparición de nodos espúreos.

Examinaremos estas dificultades numéricas y su trasfondo teórico inspeccionando un ejemplo que cuenta con todos los defectos que hemos encontrado. En la figura 1.2 se muestra (a) la función de onda u_{2s}^{HF} del orbital $2s$ del átomo de potasio en su estado fundamental y (b) su correspondiente carga invertida Z_{2s}^{HF} (línea discontinua). La función de onda tiene un nodo genuino en $r \approx 0,111$ a.u., el cual es traducido a la carga efectiva invertida como un polo. La aparición de este polo sugiere que la función de onda en el denominador de la ecuación (1.3) y su derivada segunda no se anulan entre sí en el nodo de la función. En la figura 1.3 se muestran el orbital de HF y su segunda derivada numérica escaleada por un factor.

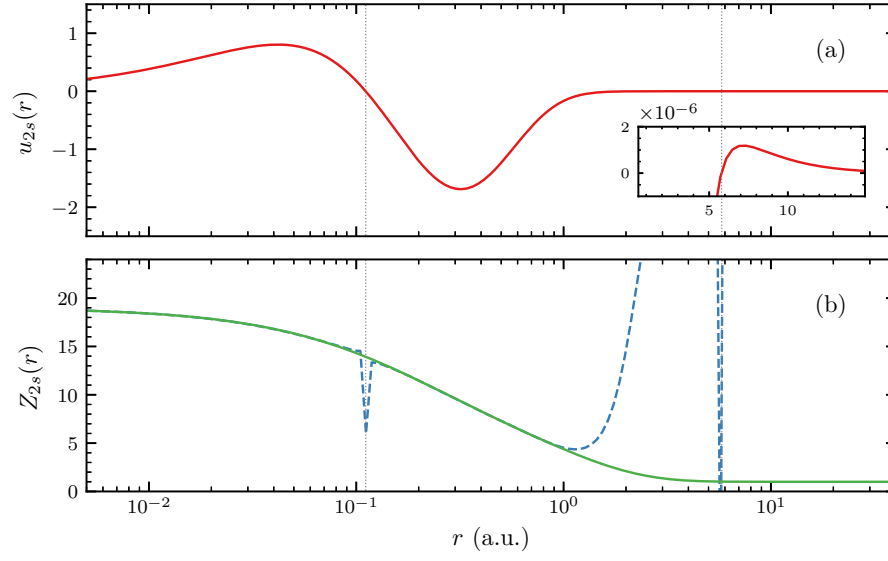


Figura 1.2: (a) Función de onda radial u_{2s}^{HF} correspondiente al estado fundamental del átomo de potasio. La función presenta dos nodos; un nodo genuino en $r \approx 0,111$ a.u. y un nodo espurio en $r \approx 5,75$ a.u. (ver recuadro). (b) Línea discontinua: carga efectiva invertida Z_{2s}^{HF} , estropeada por la presencia de polos y divergencias. Línea sólida: carga efectiva invertida depurada Z_{2s}^{DIM} .

Falta desarrollar.

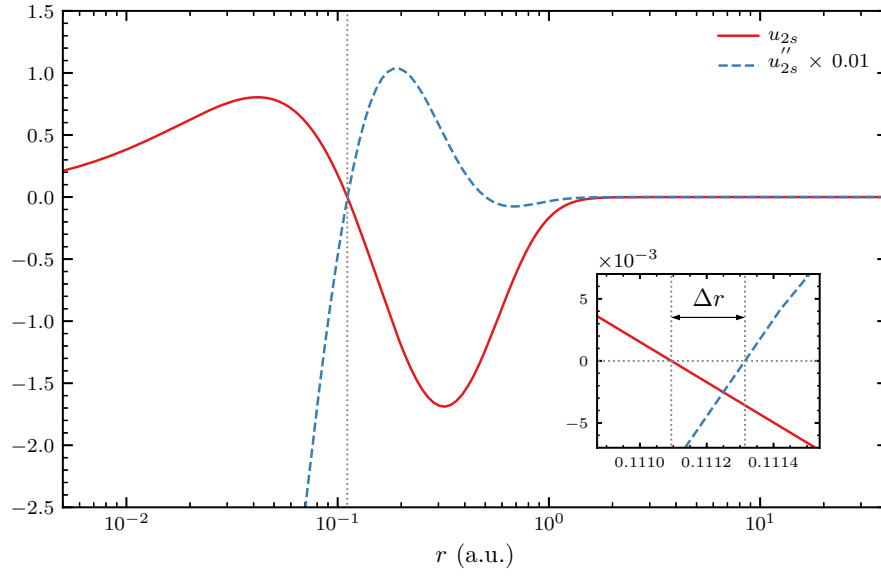


Figura 1.3: Función de onda radial u_{2s}^{HF} y su derivada segunda del orbital 2s del átomo de potasio.

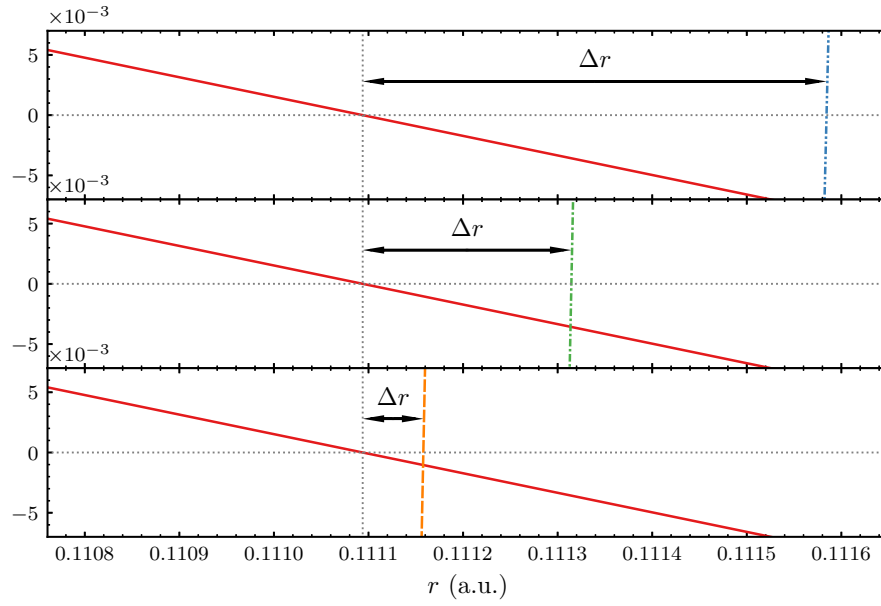


Figura 1.4: Dependencia de Δr del orden de aproximación numérica en el orbital 2s del átomo de potasio.

1.2.3. Método de depuración

Las dificultades numéricas mencionadas anteriormente convierten la obtención de potenciales V_{nl}^{HF} mediante la ecuación (1.3) en una tarea muy difícil. Para poder superar estas dificultades, hemos desarrollado el método de depuración, el cual consiste en optimizar cargas efectivas en lugar de potenciales efectivos. Así, somos capaces de restringir los valores de cualquier potencial a tener las condiciones de borde correctas, forzando el comportamiento de la carga efectiva invertida según

$$Z_{nl}^{\text{DIM}}(r) \rightarrow \begin{cases} Z_N & \text{as } r \rightarrow 0 \\ 1 & \text{as } r \rightarrow \infty \end{cases}, \quad (1.5)$$

donde Z_N es la carga nuclear del blanco atómico. Una vez que se define la carga en los bordes, podemos obtener una expresión analítica suave para Z_{nl}^{DIM} , ajustando Z_{nl}^{HF} en el mayor rango posible, exceptuando las zonas de comportamiento errático. Estas condiciones se pueden cumplir imponiéndole a la carga efectiva DIM que siga la expresión analítica dada por

$$Z_{nl}^{\text{DIM}}(r) = \sum_{j=1}^n \alpha_j e^{-\beta_j r} + 1, \quad (1.6)$$

donde $\sum_j \alpha_j = Z_N - 1$. Luego, los parámetros α_j y β_j son optimizados de manera tal que reproduzcan las soluciones de HF de manera precisa.

1.2.3.1. Optimización de la carga DIM

Un asunto muy importante en la optimización del potencial está dado por la autoconsistencia dentro de los códigos numéricos implementados para el cálculo de las soluciones, y en particular los códigos usados para la generación de las funciones de onda a ser invertidas. Para tal fin hemos estudiado los códigos de Hartree–Fock [?, ?] y hemos implementado las grillas numéricas específicas de cada código, incluyendo los mismos métodos para el cálculo de derivadas.

El ajuste de los parámetros α_j y β_j requiere un gran nivel de experiencia y detalle. El procedimiento general de la obtención de los potenciales DIM se esquematiza en la figura 1.2.3.1. La clave de una optimización exitosa está dada por la definición de la región de ajuste: tiene que ser lo más extensa posible pero descartando los puntos cercanos a los polos y divergencias. De esta manera, la carga DIM Z_{nl}^{DIM} se superpone con la carga invertida Z_{nl}^{HF} a lo largo de la región interna bien comportada, permitiendo un ajuste preciso. La segunda parte de la optimización consiste en la obtención de una semilla para los parámetros $[\alpha_j, \beta_j]$. Estos valores son obtenidos mediante la

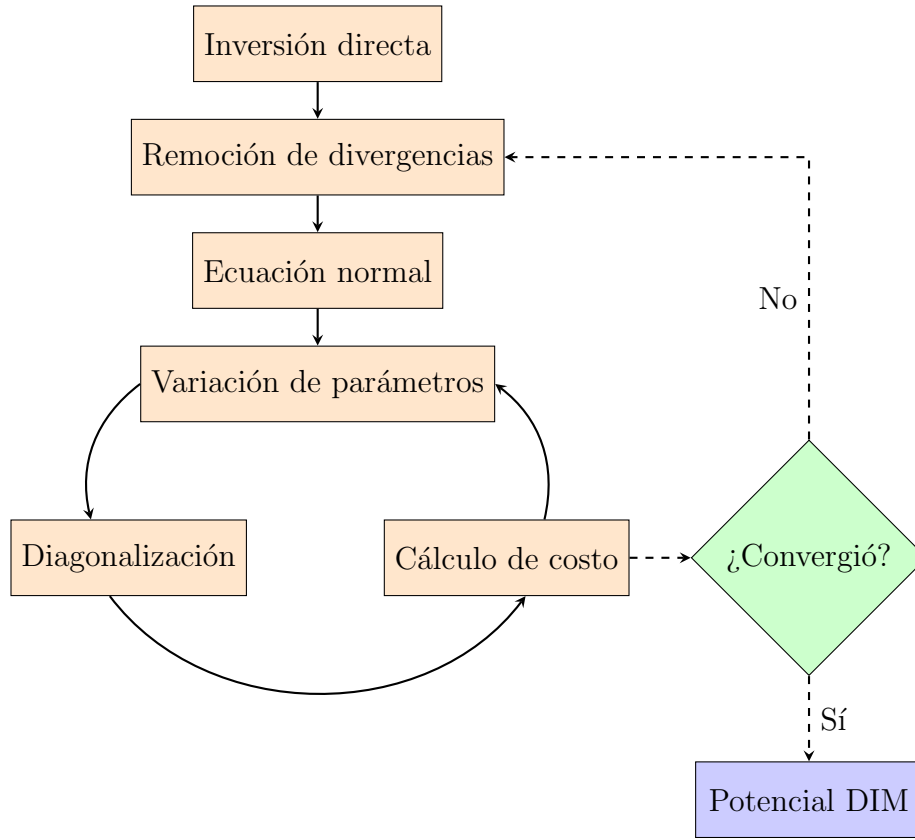


Figura 1.5: Procedimiento de optimización del potencial DIM.

resolución de la ecuación normal definida por el problema (ver detalles en anexo A). Los valores de las semillas obtenidas definen un potencial efectivo. A partir de esta potencial de prueba, se resuelve la ecuación dada por (??), obteniendo las soluciones correspondientes. Las soluciones obtenidas nos permiten definir una función de costo definida previamente, la cual es minimizada repitiendo el procedimiento de forma iterativa.

Es importante remarcar que la mayoría de los métodos de funcional de la densidad están basados en un principio variacional que minimiza el funcional de energía. Sin descartar su importancia, la energía es solo uno de los observables que caracteriza un estado cuántico. Más aún, a partir de diferentes funciones de prueba (de formas variadas) e implementando un método variacional, es posible reproducir la misma energía final. Un simple ejemplo es dado por Bartschat [48, 49], en donde 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 cuasi-un electrón. Sin embargo, examinando estos potenciales éstos muestran grandes discrepancias cuando son implementados en cálculos de dispersión [50]. Por lo tanto, además de los valores de energía, hemos incluido en nuestra optimización valores medios de $\langle r^n \rangle$, tal que $n = -1, 1$. La inclusión de estos observables nos permite caracterizar la precisión de la función de onda DIM acerca ($n = -1$) y lejos ($n = 1$) del origen. Así, la función de costo que define nuestra optimización está dada por los errores relativos de cada una de estas cantidades

$$J = \sum_X \frac{X^{\text{HF}} - \bar{X}}{X^{\text{HF}}}, \quad (1.7)$$

donde la suma se hace sobre $X = [E, \langle r \rangle, \langle 1/r \rangle]$, siendo X^{HF} los valores de HF y \bar{X} los resultados obtenidos de la diagonalización del potencial de prueba.

A partir de este procedimiento se obtiene la carga invertida depurada $Z_{2s}^{\text{DIM}}(r)$ correspondiente al orbital $2s$ del átomo de potasio que se muestra con línea sólida en la figura 1.2(b). Como se ve en la figura, se satisfacen las condiciones de borde dadas por la ecuación 1.5, donde en el origen $Z_{2s} = 19$, y asintóticamente $Z_{2s} \rightarrow 1$.

1.3. Potenciales moleculares

En esta sección, el método de la inversión depurada es extendido para la obtención de potenciales efectivo moleculares. A continuación, utilizaremos la molécula de metano como ejemplo para mostrar la implementación del método.

Sin pérdida de generalidad, presentamos las bases teóricas para la obtención de potenciales moleculares DIM de compuestos de hidruro. El hamiltoniano de un sistema de N -electrones de una molécula de tipo XH_n dentro de la aproximación de Born–Oppenheimer (BOA) está dado por

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z_N}{r_i} + \sum_{i=1}^N V_H(r_i) + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1.8)$$

$$V_H(r_i) = - \sum_{j=1}^n \frac{1}{|r_i - R_{H_j}|}, \quad (1.9)$$

donde Z_N es la carga nuclear del átomo más pesado X , y R_{H_j} son las coordenadas de los hidrógenos respecto al átomo X . La ecuación de Schrödinger correspondiente $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$ se resuelve y, considerando la expansión de un centro (SCE), los orbitales

se expresan según la ecuación (??). Los orbitales y energías se encuentran resolviendo las ecuaciones de Hartree–Fock. El cálculo de estas ecuaciones generalmente recaen en el uso de conjuntos de bases (BS) finitas para la representación de los orbitales moleculares (MOs). Usualmente, los MOs son expresados como una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO),

$$\Psi_i = \sum_j c_{ji} \phi_j. \quad (1.10)$$

A su vez, los orbitales atómicos pueden ser construidos a partir de conjuntos de base de orbitales tipo Gaussianos (GTOs).

1.3.1. Inversión y depuración con bases gaussianas

La expresión del potencial molecular invertido es análoga a la ecuación (1.3), que se obtiene a partir de soluciones expresadas en conjuntos de base GTO, presenta mayores dificultades que las encontradas en el caso atómico. Además de las divergencias asintóticas y los polos, los potenciales invertidos moleculares presentan grandes oscilaciones [51, 52, 53, 54]. Estas oscilaciones prominentes surgen debido a la presencia de ondulaciones en los orbitales moleculares, las cuales a su vez se deben al número finito de elementos en el conjunto de la base. La segunda derivada de los orbitales, necesaria para evaluar la formula inversa, amplifica estos rasgos. En algunos casos, las oscilaciones son enormes; por ejemplo, cerca de átomos electronegativos como el cloro. La aparición de estas oscilaciones en los potenciales invertidos nos obliga a incorporar medidas adicionales en el procedimiento de depuración. Para ilustrar el procedimiento, consideramos el orbital $1s$ del átomo de carbono. Primero, resolvemos las ecuaciones de Hartree–Fock usando el conjunto de bases 6-311G con el código GAMESS code [55, 56]. Luego, aplicando la ecuación (1.3), obtenemos la carga invertida correspondiente. La carga resultante Z_{1s}^{6-311G} se muestra en la figura 1.6(a) con una línea raya-punto. La carga presenta 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}^{UGBS} se muestra en la figura con una línea discontinua. A pesar que la carga aún diverge cerca de $r \approx 1$ a.u., las oscilaciones ahora están circunscriptas cerca del núcleo. Finalmente, se resuelven las ecuaciones diferenciales de Hartree–Fock para el átomo de carbono usando el método de diferencias finitas (FD). La carga invertida Z_{1s}^{FD} que se obtiene usando las soluciones de este método se muestra con una línea sólida en la figura 1.6(a). Como es de esperar, esta carga invertida no presenta oscilaciones ya no se han utilizado

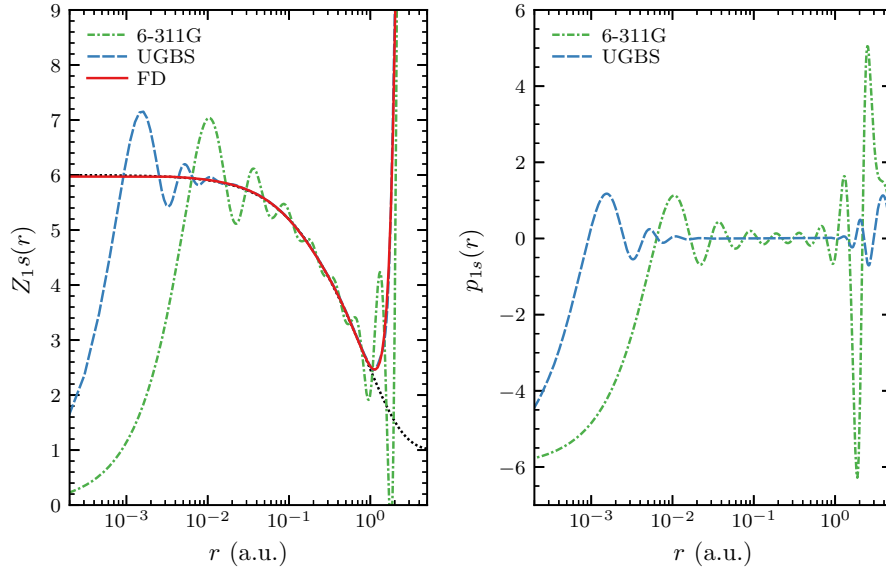


Figura 1.6: (a) Cargas efectivas invertidas del orbital 1s del átomo de carbón. (b) Perfiles de oscilación de los conjuntos de base.

conjuntos de base para construir los orbitales. Sin embargo, como hemos visto en la sección anterior, la carga diverge para $r > 1$ a.u., debido a las características del método de Hartree–Fock.

Los patrones de oscilación varían según el conjunto de base utilizado para representar las soluciones. Definimos los perfiles de oscilación de cada BS como

$$p_{nl}^{\text{BS}} = Z_{nl}^{\text{BS}} - Z_{nl}^{\text{FD}}, \quad (1.11)$$

donde Z_{nl}^{BS} es la carga invertida del átomo cuando se usa el conjunto de bases “BS” y Z_{nl}^{FD} es la carga efectiva que se obtiene a partir de la inversión de las soluciones del método de diferencias finitas. En el caso del carbono, los conjuntos de base consideradas para calcular el orbital 1s fueron 6-311G y UGBS. Los perfiles de oscilación correspondientes a dicho orbital, usando la ecuación (1.11), se muestran en la figura 1.6(b). Dado que los perfiles de oscilación para cada conjunto de base atómico son característicos, una vez determinados, éstos pueden ser implementados para remover las oscilaciones de los cálculos moleculares.

Una vez que las oscilaciones son removidas de los cálculos moleculares, se procede a implementar el procedimiento de depuración descrito en la sección 1.2.3. Debido a la estructura de las moléculas consideradas, definimos una nueva ecuación paramétrica

para las cargas moleculares DIM,

$$Z(r) = \sum_j Z_j e^{-\alpha_j r} + Z_H e^{-(\ln r - \ln \beta)^2 / (2\gamma)} + 1. \quad (1.12)$$

En contraste con la aproximación propuesta para los átomos (1.6), incluimos un segundo término en la formula de ajuste para tener en cuenta la presencia de los hidrógenos en los compuestos hidruros. Esta expresión nos permite ajustar convenientemente tanto la ubicación como el ancho de los potenciales hidrogénicos aplanados sin afectar el valor correcto de la carga en el origen.

1.4. Resultados

En esta sección, examinaremos los resultados obtenidos a partir de la implementación de nuestro método de potencial efectivo para la descripción de blancos atómicos y moleculares. La aplicabilidad del método de inversión depurada en blancos de estructura compleja es evaluada a través del estudio de la ionización por impacto de protones y fotones en átomos y moléculas. También analizaremos el desempeño de los potenciales DIM ante la primera aproximación de Born para predecir secciones eficaces totales de ionización de helio, nitrógeno, neón y metano.

1.4.1. Descripción de blancos colisionales

1.4.1.1. Helio

En primer lugar, mostraremos los resultados obtenidos de implementar el método de inversión depurada en el átomo de helio en su estado fundamental. Dado que la inversión directa de este orbital no presenta ninguna de las complicaciones numéricas presentadas en la sección 1.2.2; i.e., la función de onda del orbital 1s no tiene nodos y éste decae exponencialmente con la energía del orbital HOMO. Además, la simpleza del átomo de helio nos permite contar con un número reducido de parámetros necesarios para definir la carga efectiva DIM Z_{1s}^{DIM} dada por la ecuación (1.6). Así, es posible optimizar esta función con sólo tres parámetros, los cuales se dan en la tabla 1.1.

Para verificar la calidad de las funciones de onda obtenidas, en la tabla 1.2 presentamos la comparación de las energías y los valores de radios medios obtenidos mediante el método de Inversión Depurada, con sus correspondientes valores obtenidos utilizando el método de Hartree–Fock.

nl	α	β
$1s$	1,31745	2,50032
	-0,31745	5,04372

Tabla 1.1: Parámetros de la carga efectiva Z_{1s}^{DIM} del átomo de helio.

nl		Energía	$\langle r \rangle$	$\langle 1/r \rangle$
$1s$	HF	-0.917956	0.927273	1.687282
	DIM	-0.917956	0.927313	1.687251

Tabla 1.2: Energías y radios medios del obtenidos con el método de Inversión Depurada y con el método de HF en helio.

Como podemos ver, el potencial V_{1s}^{DIM} es capaz de producir un orbital $\varphi_{1s}^{\text{DIM}}$ que tiene una energía que coincide con la energía original de HF en 6 cifras significativas. Los valores medios también muestran una concordancia espectacular, tanto para la región cercana al origen, como en los que muestrean la calidad de la región asintótica.

1.4.1.2. Nitrógeno

La configuración más baja del nitrógeno $2p^3$ da lugar a tres términos diferentes: 2^4S , 2^2D , 2^2P . Cada uno de estos términos está descrito por una densidad electrónica diferente. Los parámetros que definen las cargas efectivas para cada término están dados en la tabla 1.3. Resolviendo la ecuación (??) con las cargas efectivas DIM definidas es posible reproducir los valores medios $\langle r \rangle$ y $\langle 1/r \rangle$ hasta en un 0,2 % de los valores de Hartree–Fock. Más aún, las energías totales DIM para cada término reproducen las originales hasta 10^{-4} %.

1.4.1.3. Neón

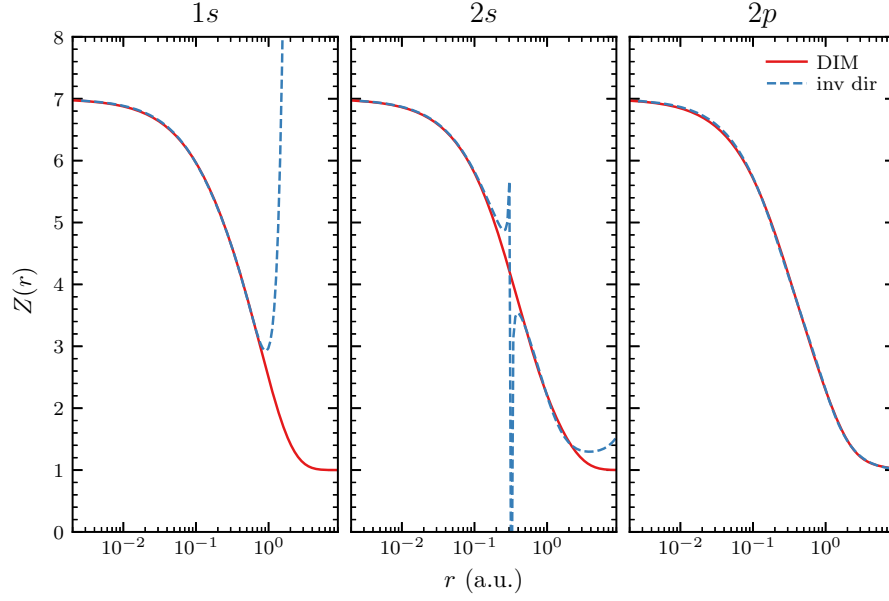


Figura 1.7: Cargas efectivas del término 2^4S de N; inversión directa (líneas discontinuas) e inversión depurada (líneas sólidas).

nl	2^4S		2^2D		2^2P	
	α	β	α	β	α	β
$1s$	5.25634	1.26207	5.18635	1.22410	5.18635	1.21779
	0.743660	8.02844	0.813650	7.56800	0.813650	7.56740
$2s$	2.45281	3.51271	0.398100	0.239738	0.890660	0.830615
	0.833570	3.38654	1.85412	1.03105	3.66999	3.14946
	2.71362	0.894699	3.74778	2.85313	1.43935	0.740427
$2p$	3.64345	1.24069	4.01052	1.28744	1.89769	1.16557
	2.05501	5.35135	1.85517	5.70858	1.77430	5.68782
	0.301540	0.286609	0.134310	0.267987	2.32801	1.40925

Tabla 1.3: Parámetros de ajuste de las cargas efectivas $Z_{nl}^{\text{DIM}}(r)$ para los términos 2^4S , 2^2D y 2^2P del nitrógeno.

	nl	ϵ	$\langle r \rangle$	$\langle 1/r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$
2^4S	$1s$	-15.629060	0.228296	6.648629	0.070199
		-15.629060	0.22830	6.65324	0.07027
	$2s$	-0.945324	1.334474	1.080369	2.145339
		-0.945324	1.33228	1.07818	2.14944
	$2p$	-0.567589	1.412683	0.954982	2.555457
		-0.567589	1.40963	0.95769	2.54766
2^2D	$1s$	-15.666392	0.228290	6.649289	0.070200
		-15.666392	0.22826	6.65388	0.07024
	$2s$	-0.963670	1.329174	1.086439	2.134548
		-0.963670	1.32632	1.08318	2.12941
	$2p$	-0.508655	1.448778	0.938821	2.709128
		-0.508655	1.44662	0.94208	2.70716
2^2P	$1s$	-15.691599	0.228242	6.650362	0.070167
		-15.691599	0.22824	6.65430	0.07022
	$2s$	-0.976339	1.325618	1.087123	2.115849
		-0.976339	1.32232	1.08656	2.11600
	$2p$	-0.471297	1.471755	0.929822	2.811999
		-0.471297	1.47301	0.93155	2.82518

Tabla 1.4: Energías orbitales y valores medios de los términos 2^4S , 2^2D y 2^2P de N, obtenidos mediante potenciales efectivos DIM (filas superiores) y el método de Hartree–Fock (filas inferiores).

1.4.1.4. Metano

Implementamos el método de Inversión Depurada en la molécula de metano, ya que es ésta es altamente simétrica y, por lo tanto, puede ser descrita por un potencial angular promediado [62]. Calculamos los orbitales moleculares de HF de CH_4 usando los conjuntos de bases UGBS del carbono y el hidrógeno, los cuales consideran momentos angulares hasta $L = 1$. Los cálculos de metano con estos conjuntos de base deberían incluir funciones de polarización (por lo menos hasta las funciones d) para incrementar la precisión de las energías moleculares [63, 64]. Sin embargo, para aislar los efectos de los conjuntos de base, realizamos los cálculos de perfiles de oscilación descritos en la sección 1.3.1 y los orbitales moleculares en el mismo esquema. Las cargas obtenidas mediante la inversión directa se muestran en la figura 1.8 con líneas discontinuas. Dado que los orbitales moleculares están escritos por combinaciones lineales de orbitales atómicos del carbono y el hidrógeno, las oscilaciones de las cargas invertidas se deben al número finito de funciones primitivas en el conjunto de base de cada átomo. Para remover estas oscilaciones, se deben determinar los perfiles de oscilación producidas por el conjunto de base del carbono. Usamos la ecuación (1.11) para determinar los perfiles p_{1s}^{UGBS} , p_{2s}^{UGBS} y p_{2p}^{UGBS} del carbono. Así, se pueden remover los perfiles p_{nl}^{UGBS} de las correspondientes cargas invertidas Z_i^{UGBS} del metano. Las oscilaciones son completamente removidas para todos los orbitales excepto el $2a_2$, que presenta pequeñas fluctuaciones residuales debido a la base del hidrógeno. Ya que estas ondulaciones son mínimas y se ubican cerca del núcleo, procedemos a implementar el método de depuración descrita en la sección 1.3.1.

Los parámetros optimizados de las cargas moleculares DIM de metano y los valores de energía obtenidos con ellas se dan en la tabla 1.5. Las cargas correspondientes se muestran en la figura 1.8 con líneas sólidas.

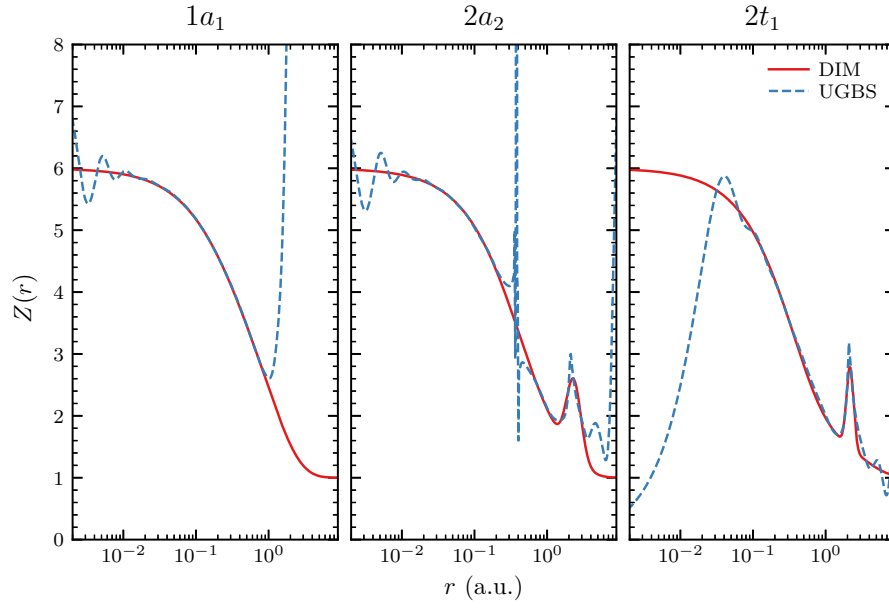


Figura 1.8: Cargas efectivas de CH_4 ; inversión directa (líneas discontinuas) e inversión depurada (líneas sólidas).

nl	E	Z	α	β	γ
$1a_1$	-11.1949	1.925280	0.641982		
		0.953120	5.571510		
		2.121600	1.500440		
$2a_2$	-0.9204	2.912200	3.149990		
		2.087800	0.771371		
		1.23640		2.329570	0.053420
$2t_1$	-0.5042	0.901953	2.895140		
		1.112030	0.388649		
		2.986017	2.931210		
		1.30182		2.169850	0.012616

Tabla 1.5: Energías orbitales moleculares y parámetros de ajuste de cargas efectivas dadas por la ecuación (1.12) de metano.

1.4.2. Fotoionización

En esta sección analizaremos la respuesta del potencial efectivo DIM, obtenido mediante el método de inversión depurada, ante el proceso de fotoionización para tres blancos atómicos: helio, nitrógeno y neón. Los átomos, con estado de carga neutro, son estudiados en sus estados fundamentales.

Empleando la primera aproximación de Born (FBA), las secciones eficaces total de fotoionización de los átomos de helio, nitrógeno y neón descritos mediante los potenciales DIM se muestran con líneas sólidas en las figuras 1.9, 1.10 y 1.11. Los datos experimentales [57, 58, 59, 60] se muestran con símbolos. Denominamos la combinación de la descripción del blanco mediante el potencial efectivo DIM y la descripción de la fotoionización a primer orden como fotoionización DIM. Las secciones eficaces totales de la fotoionización DIM para ambos blancos coinciden de manera excelente con los valores experimentales a bajas, medias y altas energías del fotón incidente. Para el átomo de neón, algunas discrepancias empiezan a surgir a energías bajas e intermedias del proyectil. Este comportamiento sugiere la necesidad de incluir en la descripción de la fotoionización correcciones de mayor orden que incluyan efectos de múltiples cuerpos que puedan ser relevantes tales como la relajación de los orbitales debido a la creación de un hueco electrónico, respuestas colectivas de electrones de capas internas [61] y efectos de correlación.

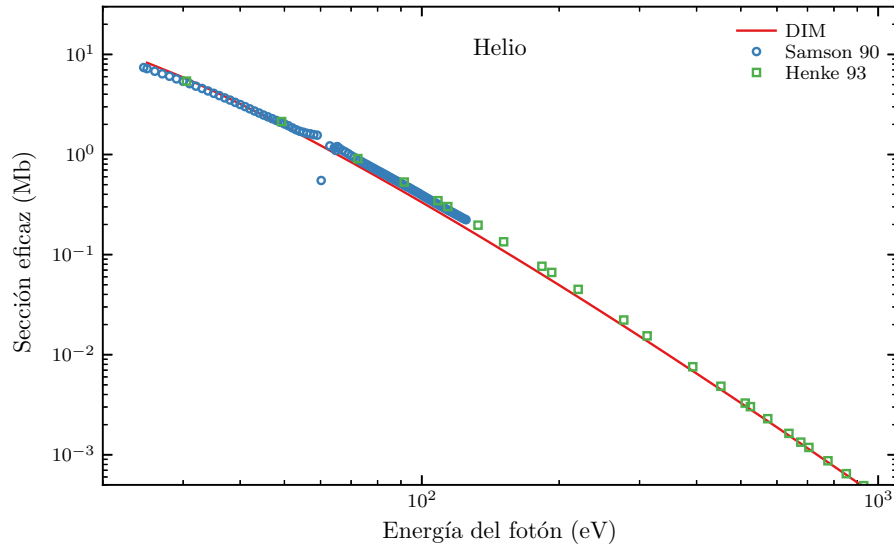


Figura 1.9: Sección eficaz total de fotoionización de un electrón del helio

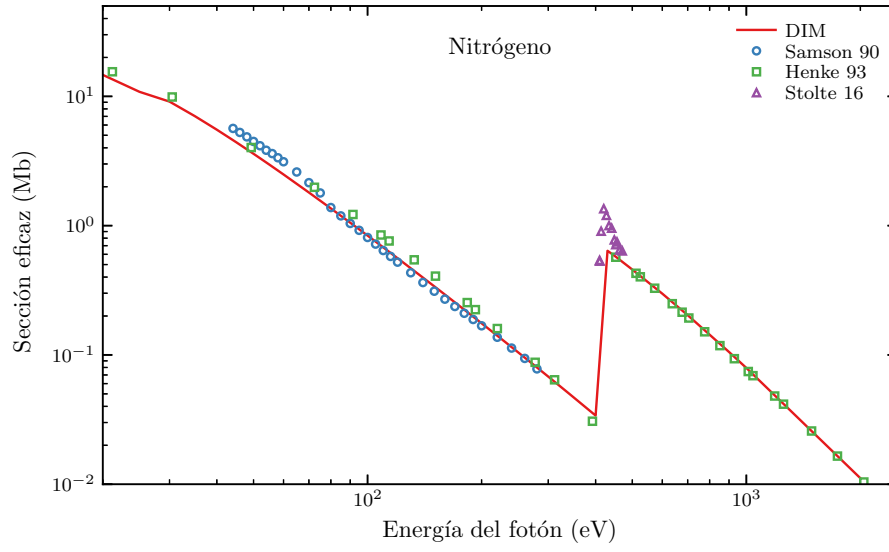


Figura 1.10: Sección eficaz total de fotoionización de un electrón del nitrógeno.

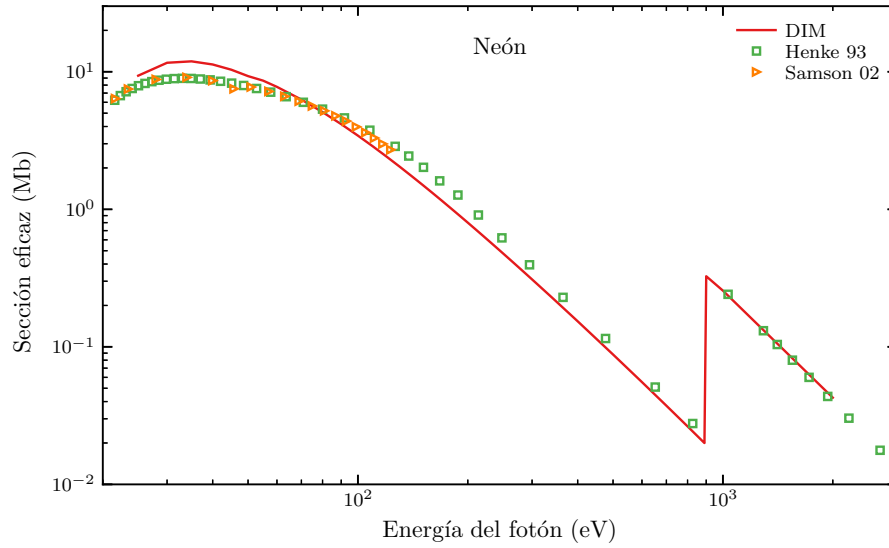


Figura 1.11: Sección eficaz total de fotoionización de un electrón del neón.

La sección eficaz total de fotoionización de CH_4 , basadas en la descripción del blanco molecular con el potencial DIM y la primera aproximación de Born, se muestra

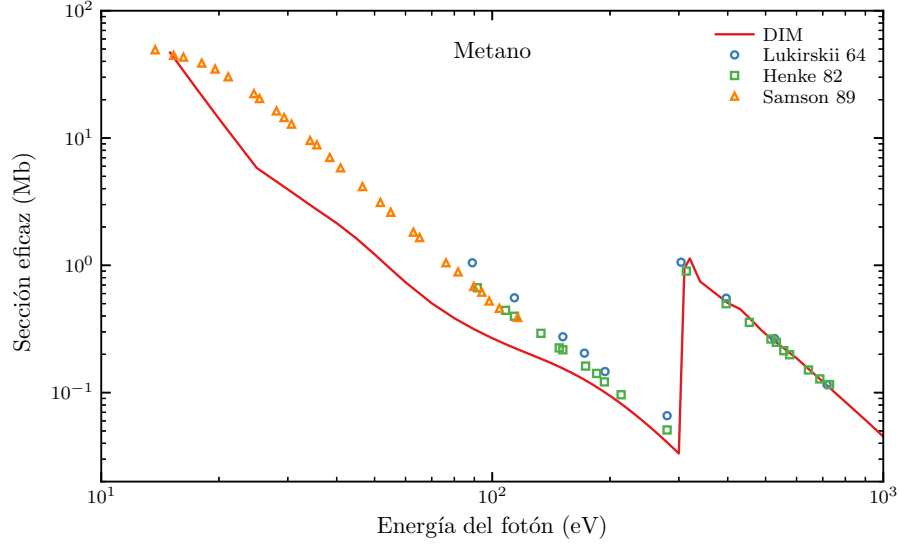


Figura 1.12: Sección eficaz total de fotoionización de un electrón de la molécula de metano. Línea sólida: cálculos teóricos a primer orden de aproximación con potencial molecular DIM. Símbolos: experimentos de Refs. [65, 66, 67].

en la figura 1.12 con líneas sólidas. Se encuentran buen acuerdo con los resultados experimentales, los cuales se muestran con símbolos, en el rango de altas energías y cerca del umbral. La curva entre ~ 15 y ~ 300 eV muestra la fotoionización de la capa eterna $n = 2$, mientras que la discontinuidad en 300 eV corresponde al umbral del orbital molecular $1a_1$. Para fotoenergías bajas e intermedias, el acuerdo entre nuestras predicciones y los datos experimentales [65, 66, 67] no es muy bueno. Fenómenos tales como la relajación de los orbitales moleculares, posibles contribuciones colectivas y efectos de correlación deben ser considerados en futuros cálculos. Por otro lado, para la fotoionización de un electrón perteneciente al orbital interno $1a_1$, estos efectos no son tan significativos, y obtenemos buen acuerdo con los valores experimentales disponibles.

1.4.3. Ionización por impacto de protón

1.5. Conclusiones

En esta sección, exploramos la implementación de un método de Inversión Depurada para obtener potenciales efectivos que permitan describir blancos atómicos y

moleculares de manera precisa en el marco del modelo de electrón activo. La disponibilidad de tales potenciales efectivos permite conocer los estados iniciales y finales en procesos colisionales de manera directa. Se utilizó la primera aproximación de Born para calcular ionización por impacto de protones y fotones.

Se estudiaron tres sistemas atómicos: helio, nitrógeno y neón. El método de Inversión Depurada permite obtener potenciales efectivos que reproducen los valores de HF de forma precisa. A su vez, los potenciales DIM permiten predecir resultados experimentales de secciones eficaces de ionización en un amplio rango de energías del proyectil incidente.

El método de Inversión depurada para átomos fue extendido para la obtención de potenciales moleculares efectivos. Debido a que los orbitales moleculares se expresan usando conjuntos de base finitas, la implementación de la inversión traduce pequeñas fluctuaciones en las soluciones de HF en grandes oscilaciones en la carga molecular. Debido a esto, se requieren pasos adicionales en el método de depuración, los cuales incluyen la determinación de perfiles de oscilación de los conjuntos de base atómicas utilizadas en el cálculo molecular. Usamos el método de Inversión Depurada para determinar potenciales efectivos para CH_4 . Los potenciales son implementados para obtener los estados iniciales y finales en procesos de ionización a primer orden por impacto de protones y fotones. Ambos procesos son reproducidos en términos generales con buena concordancia con los datos experimentales disponibles. Las discrepancias principales se atribuyen al hecho de que nuestro cálculo sólo considera el primer orden perturbativo.

Capítulo 2

Ionización de moléculas biológicas

2.1. Introducción

El daño causado por el impacto de proyectiles pesados cargados en blancos biológicos se ha convertido un campo de interés debido a su reciente implementación en la terapia contra el cáncer que implementa haces de iones. La efectividad de la radiación depende de la elección de los iones a implementar. En particular, estudios teóricos y experimentales con diferentes proyectiles han concluido que los iones cargados de carbón podrían ser los iones más apropiados para dicha implementación [70]. Sin embargo, el estudio de tales sistemas representa un desafío desde el punto de vista teórico.

La ionización de moléculas biológicas por iones de carga múltiple constituye el principal mecanismo de daño. El método utilizado con mayor frecuencia para predecir tales procesos es la primera aproximación de Born. A altas energías, este método perturbativo garantiza las leyes de Z^2 , donde Z es la carga del proyectil. Sin embargo, el daño está concentrado en los alrededores del pico de Bragg –a energías de unos cientos de keV/amu–, precisamente donde la aproximación de Born empieza a fallar. Otra dificultad teórica surge de la propia descripción de los blancos; estamos tratando con moléculas complejas, y la descripción de tales blancos representa una tarea difícil para cálculos de primeros principios.

Se han propuesto diferentes aproximaciones para lidiar con la ionización blancos moleculares dentro del modelo de átomo independiente. Por ejemplo, en el trabajo propuesto por Galassi *et al.* [71] se obtienen secciones eficaces moleculares combinando resultados atómicos basados en el método de Continuum Distorted Wave-Eikonal Initial State (CDW) y la población de los orbitales moleculares. Más recientemente, Lüdde *et al.* [72, 73] propone la combinación de secciones eficaces atómicas con

correcciones geométricas de apantallamiento.

En este capítulo lidiaremos con dos aspectos de la ionización de moléculas biológicas; primero, se realizarán cálculos más apropiados para representar el mecanismo de daño principal, que reemplace los resultados obtenidos mediante el método de Born. En segundo lugar, estudiaremos la implementación de un modelo estequiométrico para describir la ionización de blancos moleculares.

Para superar las limitaciones de las aproximaciones perturbativas de primer orden, y dado que los proyectiles son iones de carga múltiple, implementaremos el método CDW [71, 74, 75, 76], el cual incluye correcciones perturbativas de mayor orden. Detalles sobre el método y los cálculos se encuentran en la sección 2.2. Basamos nuestro trabajo en la premisa de que el proceso de ionización es el mecanismo que deposita la mayor cantidad de energía primaria en el sistema. Más aún, se conoce que los electrones residuales de la ionización son una fuente significativa de daño biológico local [77]. Los electrones secundarios son incluidos en simulaciones de Monte Carlo, y por lo tanto su comportamiento requiere especial atención. En la sección 2.2.1 y 2.2.2, estudiamos las distribuciones energéticas y angulares medias de los electrones eyectados. Contrariamente a lo esperado según la primera aproximación de Born, encontramos que una dependencia sustancial con la carga del proyectil.

En la sección 2.3.1, tratamos la complejidad de la estructura molecular de los blancos implementando el modelo estequiométrico simple (SSM), el cual consiste en asumir que las moléculas están compuestas por átomos aislados e independientes, y que la sección eficaz se expresa como una combinación lineal de cálculos atómicos pesados según la estequiometría de la molécula. Así, implementando en conjunto el método CDW y SSM, podemos obtener las secciones eficaces de ionización de diversas moléculas de interés biológico, incluyendo las moléculas que componen el ADN y ARN –adenina, citosina, guanina, timina, uracilo–, tetrahidrofurano (THF), pirimidina y grupos de fosfato del esqueleto del ADN, debido al impacto de antiprotones, H^+ , He^{2+} , Be^{4+} , C^{6+} , y O^{8+} . En la sección 2.3.2, estudiamos la regla de escala de Toburen [78, 79], que establece que la razón entre la sección eficaz de ionización y el número de electrones débilmente ligados se puede ubicar sobre una delgada banda universal en términos de la velocidad del proyectil. Aplicamos esta regla para un número significativo de hidrocarburos y nucleobases, notando que el ancho de las bandas resultantes puede ser reducida significativamente si consideramos el número de electrones activos en la colisión basándonos en los cálculos según el método CDW de los diferentes átomos constituyentes. La regla de escala resultante es implementada teóricamente y comparada con datos experimentales disponibles.

La aproximación SSM considera los átomos en una molécula como si fueran neutrales, lo cual no es correcto. En la sección 2.3.3, usaremos cálculos de estructura

molecular realizados con el código GAMESS [80] para calcular el exceso o defecto de densidad electrónica en los átomos que componen las moléculas. Así, modificamos la formula estequiométrica para tener en cuenta el alejamiento de la neutralidad de los átomos. Encontramos que modificación a la aproximación SSM para las moléculas de ADN no introduce cambios sustanciales en las secciones eficaces totales de ionización.

2.2. Ionización de átomos

En esta sección, consideraremos seis blancos atómicos: $\alpha = \text{H, C, N, O, P, y S}$, y seis proyectiles: antiprotones \bar{p} , H^+ , He^{2+} , Be^{4+} , C^{6+} , y O^{8+} . La mayor parte de las moléculas orgánicas están compuestas por estos átomos. Algunas moléculas en particular están compuestas por halógenos tales como flúor o bromo. Las secciones eficaces de estos átomos han sido calculadas y publicadas recientemente por Miraglia [75].

La sección de ionización total de estos átomos σ_α se calculan usando la aproximación CDW. Los funciones de onda radiales de los estados inicial ligado y final continuo se calculan usando el código RADIALF, desarrollado por Salvat y colaboradores [81], implementando potenciales efectivos que se obtienen a partir del método de Inversión Depurada desarrollado en el capítulo anterior [35, 36]. Usamos un par de miles de puntos como pivotes para resolver la ecuación de Schrödinger, dependiendo del número de oscilaciones del estado del continuo. La integración radial fue realizada usando la técnica de interpolación cúbica. Expandimos la función de onda del estado final en el continuo como

$$\psi_{\vec{k}}^-(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{l_{\text{máx}}} \sum_{m=-l}^l R_{kl}^-(r) Y_l^m(\hat{r}) Y_l^{m*}(\hat{k}). \quad (2.1)$$

El número de momentos angulares considerados variaron desde 8, para electrones expulsados a muy bajas energías, hasta $l_{\text{máx}} \sim 30$, para las energías más altas consideradas. Se requirieron el mismo número de ángulos azimutales para obtener las secciones eficaces diferenciales cuádruples. El cálculo realizado no muestra discrepancias en las versiones posteriores y previas del método. Cada sección eficaz atómica total fue calculada usando entre 35 y 100 valores de transferencia de momento, 28 ángulos electrónicos fijos, y alrededor de 45 valores de energía electrónica, dependiendo de la energía de impacto del proyectil.

En la figura 2.1 mostramos nuestras secciones eficaces de ionización implementando el método de CDW para seis elementos esenciales debido al impacto de seis proyectiles cargados. Para comparar los 36 sistemas blanco–proyectil resultantes en una única figura, consideramos el hecho que en la primera aproximación de Born, la

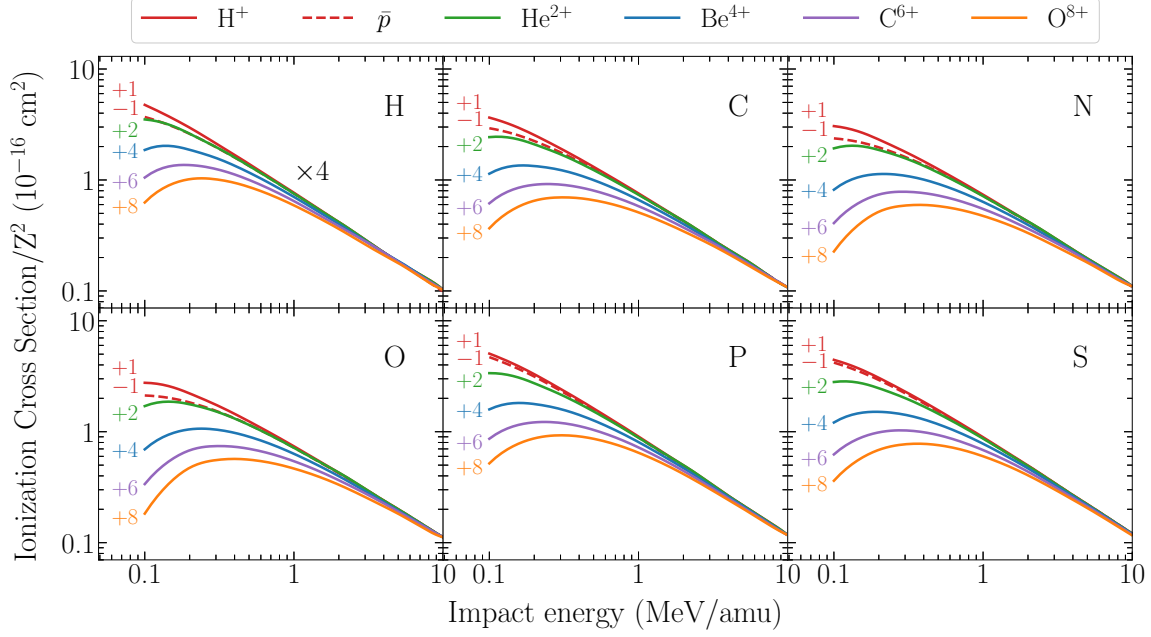


Figura 2.1: Sección eficaz total de ionización CDW reducida σ_α/Z^2 de seis blancos atómicos relevantes. Las curvas se corresponden a los estados de carga de los seis proyectiles.

sección eficaz de ionización escala con el cuadrado de la carga del proyectil, es decir Z^2 . Las energías de impacto consideradas van de 0.1 a 10 MeV/amu, donde se supone que el método CDW tiene validez. De hecho, para los proyectiles de carga más altas, el valor de energía mínimo donde se espera que la CDW tenga validez es mayor a 100 keV. También realizamos cálculos similares con la primera aproximación de Born, y corroboramos que ésta provee resultados confiables para valores de energía mayores a unos cuantos MeV/amu. Usamos el mismo color de línea para indicar la carga del proyectil en todas las figuras que se muestran en este capítulo: discontinua-roja, sólida-roja, azul, magenta, oliva y naranja para antiprotones, H^+ , He^{2+} , Be^{4+} , C^{6+} , y O^{8+} , respectivamente. Notablemente, no existen publicaciones en donde se tabulen la ionización de átomos por impacto de iones cargados.

2.2.1. Distribución energética de electrones

En un medio biológico dado, la ionización directa debido al impacto de un ion representa solo una fracción del daño total. Los electrones secundarios, así como

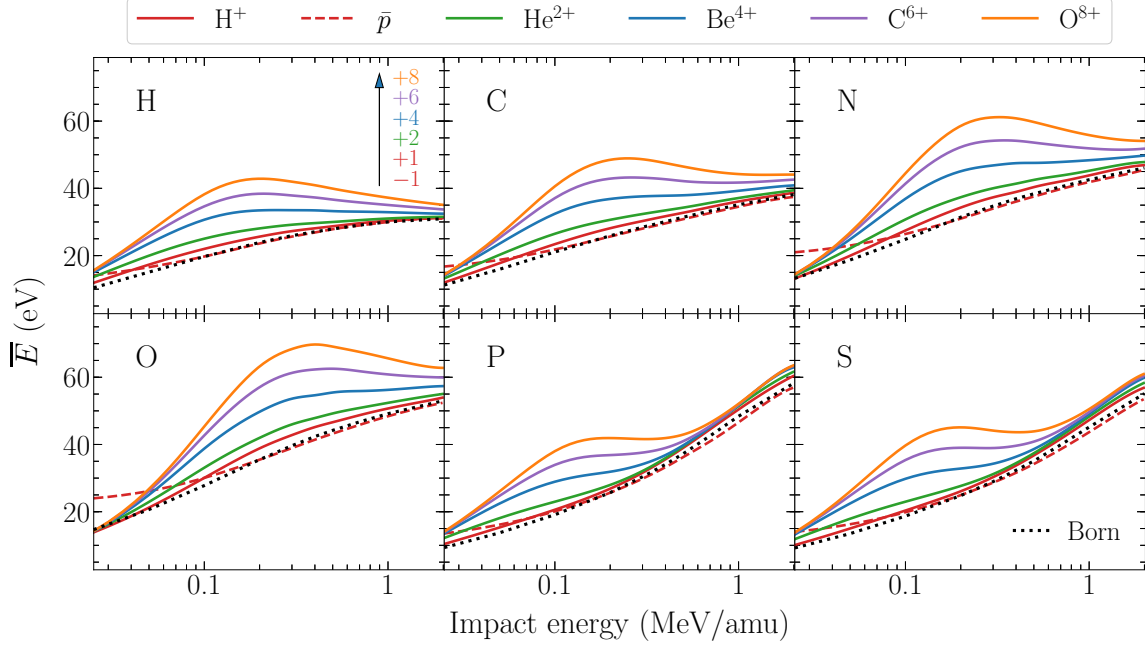


Figura 2.2: Distribución energética media de electrones emitidos por ionización debido al impacto de iones cargados dado por la ecuación (2.2). La línea punteada corresponde a la aproximación de Born con $Z = 1$. La línea discontinua y las líneas sólidas hacen referencia a \bar{p} e iones de carga +1, +2, +4, +6 y +8, respectivamente.

el retroceso de los iones del blanco, también contribuyen sustancialmente al daño total [77]. Podemos considerar que la sección eficaz de ionización diferencial de la capa nl del átomo α , $d\sigma_{\alpha, nl}/dE$, es una función de la energía del electrón eyectado E como una función de distribución simple [84]. Así, podemos definir un valor medio \bar{E}_α como el dado por Abril y colaboradores [85],

$$\bar{E}_\alpha = \frac{\langle E_\alpha \rangle}{\langle 1 \rangle} = \frac{1}{\sigma_\alpha} \sum_{nl} \int dE E \frac{d\sigma_{\alpha, nl}}{dE}, \quad (2.2)$$

$$\langle 1 \rangle = \sigma_\alpha = \sum_{nl} \int dE \frac{d\sigma_{\alpha, nl}}{dE}. \quad (2.3)$$

donde Σ_{nl} tiene en cuenta la suma de las diferentes contribuciones de cada capa del elemento α .

Las energías medias de los electrones emitidos \bar{E}_α para H, C, N, O, P y S se muestran en la figura 2.2. El rango de velocidad de impacto fue reducido a $v = 10$ a.u.

debido a las limitaciones numéricas en la expansión de esféricos armónicos dados por la ecuación (2.1). A medida que la velocidad de impacto v aumenta, también aumenta $\langle E_\alpha \rangle$ y $l_{\text{máx}}$, lo que resulta en la inclusión de funciones con muchas oscilaciones en el integrando. Más aún, el integrando de $\langle E_\alpha \rangle$ incluye energías cinéticas E (ver ecuación (2.2)), que cancela la región de energía pequeña y refuerza los valores grandes, haciendo que el resultado sea más sensible a los momentos angulares mayores. Independientemente, para $v > 10$ a.u., la primera aproximación de Born es válida.

En la figura 2.2, estimamos \bar{E}_α de los electrones emitidos en el rango de energía de 10 a 70 eV, para todos los blancos. Nuestros resultados concuerdan con los hallazgos experimentales [84]. Como se puede observar en la figura, el valor de energía media es sorprendentemente 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 al repulsión electrónica causada por los iones de carga múltiple en los electrones de baja energía. Este comportamiento no se puede encontrar en la primera aproximación de Born, donde la ley de escala Z^2 cancela la dependencia con Z de la ecuación (2.2). A altas energías, \bar{E}_α tiende a un valor universal para todos los iones, como puede verse en la figura 2.2.

2.2.2. Distribución angular de electrones

Como mencionamos anteriormente la emisión de electrones secundarios contribuye al daño total. Entonces, no sólo es esencial conocer la distribución de energía de los electrones eyectados, sino también la dirección a la que los electrones son emitidos. Una vez más, podemos considerar que la sección eficaz diferencial de ionización, que se escribe en términos del ángulo sólido de eyección del electrón Ω , $d\sigma_{\alpha,nl}/d\Omega$, puede expresarse como una función de distribución. Así, el ángulo medio de emisión $\bar{\theta}_\alpha$ se puede definir como

$$\bar{\theta}_\alpha = \frac{\langle \theta_\alpha \rangle}{\langle 1 \rangle} = \frac{1}{\sigma_\alpha} \sum_{nl} \int d\Omega \theta \frac{d\sigma_{\alpha,nl}}{d\Omega} \quad (2.4)$$

$$\langle 1 \rangle = \sigma_\alpha = \sum_{nl} \int d\Omega \frac{d\sigma_{\alpha,nl}}{d\Omega}. \quad (2.5)$$

Los ángulos medios de emisión electrónica $\bar{\theta}_\alpha$ para los seis átomos y los seis iones estudiados aquí se muestran en la figura 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 puede ser notado en la implementación de FBA (línea punteada).

Para la emisión de electrones de baja energía, la dispersión angular es casi isotrópi-

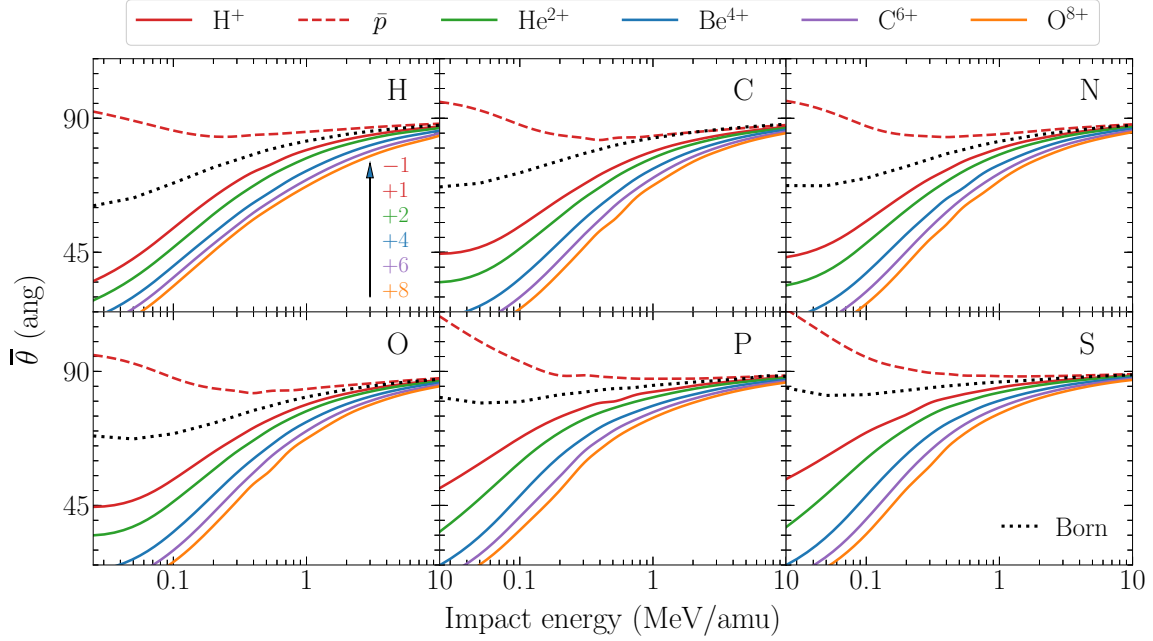


Figura 2.3: Distribución angular media de electrones emitidos por ionización debido al impacto de iones cargados. Las curvas son iguales a las de la figura 2.2.

ca [86]. Un valor típico para el ángulo de eyección considerado en la literatura es $\bar{\theta}_\alpha \sim 70^\circ$ [84], el cual resulta bastante certero en el rango de validez de la primera aproximación de Born para cualquier objetivo. Sin embargo, cuando se usa una aproximación de onda distorsionada, $\bar{\theta}_\alpha$ disminuye sustancialmente con Z en la región de energía intermedia, como se muestra en la figura 2.3. Cuanto mayor sea la carga Z , menor será $\bar{\theta}$. Por supuesto, este efecto solo es válido en energías intermedias y no en energías de alto impacto.

Para ilustrar este rasgo, considere el impacto de C^{6+} con una energía de 500 keV sobre oxígeno. La primera aproximación de Born predice electrones emitidos con energías medias de 46,7 eV y ángulos medios de 78° , mientras que la aproximación CDW establece energías medias de 62,5 eV y un ángulo de emisión igual a 60° . Estos resultados implican una penetración más profunda de los electrones secundarios con una orientación más cercana a la dirección del ion. Podemos atribuir esta corrección de la dirección de avance a la captura del efecto continuo.

Además, la figura 2.3 proporciona una descripción ilustrativa del comportamiento de los antiprotones: el proyectil repele los electrones, siendo $\bar{\theta}_\alpha \sim 90^\circ$. Nótese el efecto opuesto de protones y antiprotones con respecto a la primera aproximación de Born;

CH	CH ₄ (metano), C ₂ H ₂ (acetileno), C ₂ H ₄ (eteno), C ₂ H ₆ (etano), C ₆ H ₆ (benzene)
CHN	C ₅ H ₅ N (piridina), C ₄ H ₄ N ₂ (pirimidina), C ₂ H ₇ N (dimetilamina), CH ₅ N (monometilamina)
DNA	C ₅ H ₅ N ₅ (adenina), C ₄ H ₅ N ₃ O (citosina), C ₅ H ₅ N ₅ O (guanina), C ₅ H ₆ N ₂ O ₂ (timina), C ₄ H ₄ N ₂ O ₂ (uracilo), C ₄ H ₈ O (THF), C ₅ H ₁₀ O ₅ P (esqueleto de ADN), C ₂₀ H ₂₇ N ₇ O ₁₃ P ₂ (ADN seco)

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

este fenómeno constituye un efecto Barkas angular.

2.3. Ionización de moléculas

2.3.1. El modelo estequiométrico

Consideremos una molécula M compuesta por n_α átomos del elemento α , el modelo estequiométrico aproxima la sección eficaz de ionización total de la molécula σ_M como una suma de secciones eficaces de ionización de los átomos aislados σ_α ponderada por n_α ,

$$\sigma_M = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \sigma_{\alpha}. \quad (2.6)$$

Clasificamos los blancos moleculares de nuestro interés en tres familias: CH, CHN y ADN, como se muestra en la tabla 2.1.

En la figura 2.4 reportamos las secciones eficaces de ionización totales reducida σ_M/Z^2 para adenina, citosina, guanina y timina por el impacto de iones de carga múltiple obtenidos combinando el SSM dado por la ecuación (2.6) y los resultados de la implementación del método CDW. Para adenina, la concordancia con los datos experimentales disponibles para el impacto de protones [87] es excelente. Hasta donde sabemos, no hay datos experimentales sobre la ionización por impacto de iones cargados para el resto de moléculas. También hemos incluido en esta figura mediciones de ionización por impacto de electrones [88] con la correspondiente conversión de equivelocidad para energías incidentes de electrones superiores a 300 eV. En esta región, la sección eficaz de ionización por impacto de protones y electrones debería coincidir. Aunque las mediciones de impacto de electrones están por encima de nuestros hallazgos para todos los objetivos moleculares, vale la pena señalar que

nuestros resultados concuerdan muy bien con otras predicciones teóricas de impacto de electrones [89, 90].

Las secciones eficaces de ionización total reducidas σ_M/Z^2 para uracilo, esqueleto de ADN, pirimidina y THF se muestran en la figura 2.5. Para el uracilo, la concordancia con las mediciones experimentales de ionización por impacto de protones de Itoh *et al.* [91] es buena. Sin embargo, para el mismo blanco, nuestra teoría predice secciones eficaces con un factor de dos por encima de las mediciones experimentales de ionización de Tribedi y colaboradores [92, 93] para el impacto de iones de carga múltiple. No obstante, cabe señalar que nuestros resultados teóricos coinciden con los cálculos de Champion, Rivarola y colaboradores [92, 94], lo que puede indicar algún problema con los valores experimentales.

Para pirimidina, mostramos una comparación de nuestros resultados con los datos experimentales de ionización por impacto de protones de Wolff [95] y también para la ionización por impacto de electrones [96] a altas energías. Las mediciones de impacto de electrones concuerdan con nuestros cálculos para energías superiores a 500keV. Inesperadamente, las secciones eficaces de ionización por impacto de protones son significativamente más bajas que nuestros resultados. Una mayor cantidad de experimentos se encuentran disponibles para la ionización de la molécula de THF por impacto de protones [97] y de electrones [96, 98, 99]. Los resultados que obtenemos de la combinación del SSM y las secciones eficaces atómicas CDW muestran un buen acuerdo general con esta data.

A energías de impacto intermedias, la regla Z^2 ya no se cumple y se pueden considerar otras escalas en esta región. En la sección 2.3.2 inspeccionaremos algunas de ellas.

2.3.2. Reglas de escala

2.3.2.1. Regla de Toburen

Toburen y colaboradores [78, 79] propusieron el primer intento de desarrollar un modelo fenomenológico completo pero sencillo para la eyección de electrones de moléculas complejas. Los autores encontraron conveniente escalar la sección eficaz de ionización experimental en términos del número de electrones ligados débilmente, n_e . Por ejemplo, para C, N, O, P y S, este número es el número total de electrones menos la capa K. Siguiendo a Toburen, la sección eficaz de ionización escalada por electrón débilmente ligado σ_e^T es

$$\sigma_e^T = \frac{\sigma_M}{n_e}, \quad (2.7)$$

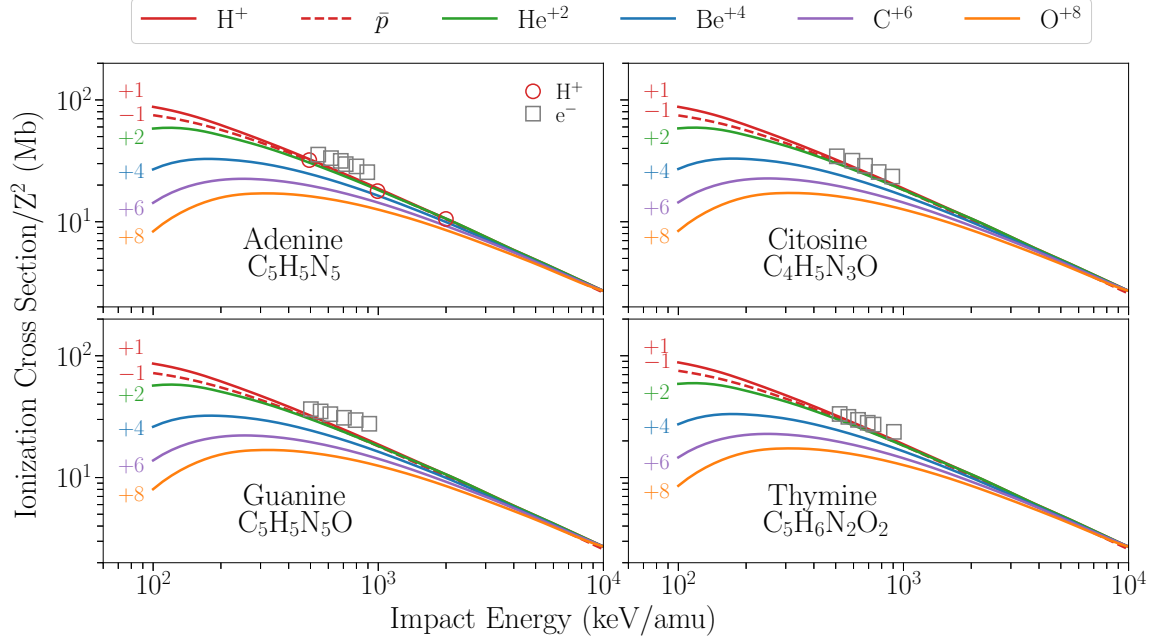


Figura 2.4: Sección eficaz total de ionización reducida CDW σ_M/Z^2 como una función de la energía de impacto del ion. Experimentos: \circ [87] para impacto de protón y \square [88] para impacto de electron con conversión de equivelocidad.

donde $n_e = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \nu_{\alpha}^T$, y ν_{α}^T son los números de Toburen dados por

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

La regla de Toburen se puede enunciar diciendo que σ_e es un parámetro universal independiente de la molécula, que depende únicamente de la velocidad del impacto y que se aplica a energías de alto impacto (es decir, 0,25 a 5 MeV/amu). Estos números ν_{α}^T pueden interpretarse como el número de electrones activos en la colisión. A energías muy altas, los electrones de la capa K también se ionizarán y estos números serán diferentes. Una dependencia similar con el número de electrones ligados débilmente fue hallada por Itoh y colaboradores [91] para el impacto de protones sobre uracilo y adenina.

Siguiendo la ley de escala de Toburen, calculamos las secciones eficaces de CDW

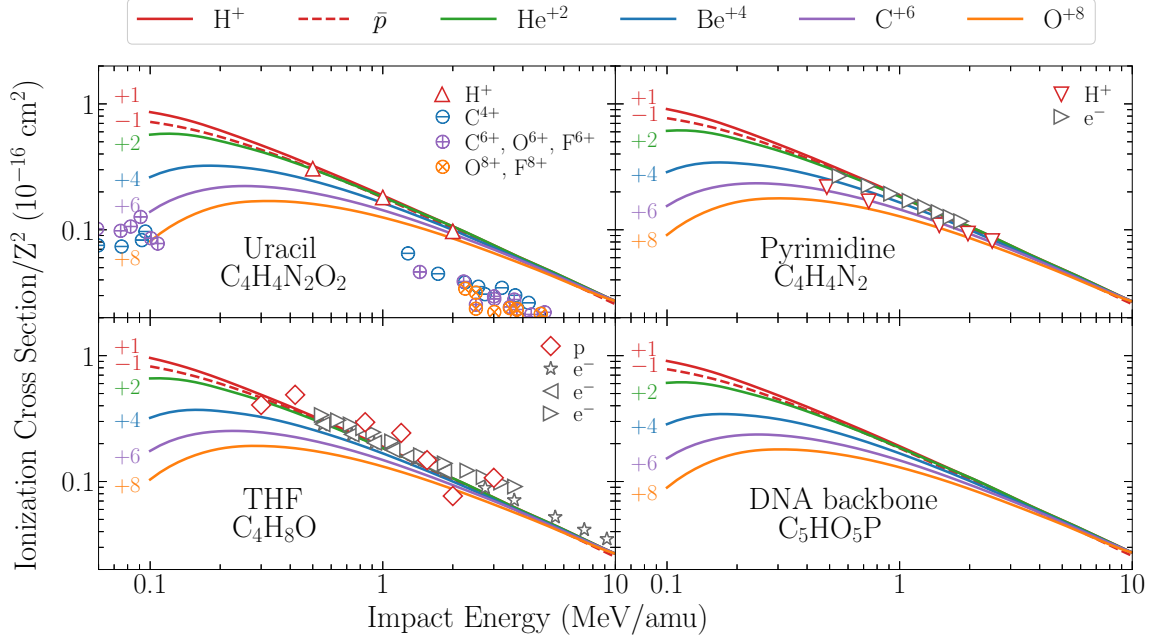


Figura 2.5: Sección eficaz total de ionización reducida CDW σ_M/Z^2 como una función de la energía de impacto del ion. Experimentos: impacto de protón en Δ uracilo [91], ∇ pirimidina [95] y \diamond THF [97]. Impacto de \ominus C^{4+} , \oplus C^{6+} , O^{6+} , F^{6+} , y \otimes O^{8+} , F^{8+} en uracilo [92, 93]. Símbolos \triangleright [96], \triangleleft [98], y \star [99] para impacto de electrón con conversión de equivelocidad.

escaladas σ_e^T para los blancos moleculares dados en la tabla 2.1. Nuestros resultados se muestran en la figura 2.6(a) en función de la energía de impacto para diferentes proyectiles de carga múltiple. Aunque la escala de Toburen se mantiene para altas energías, su desempeño no es muy satisfactorio: como se puede observar en esta figura, la banda universal es bastante ancha.

2.3.2.2. Escaleo CDW

La desviación de nuestros resultados teóricos de la regla de escala de Toburen puede entenderse fácilmente inspeccionando la figura 2.1. Se puede observar que la regla $\sigma_\alpha/\nu_\alpha^T \sim \sigma_e^T$, aproximadamente constante, no es satisfecha de manera apropiada por los cálculos CDW. Por ejemplo, la figura 2.1 muestra que las secciones eficaces de O son muy similares a las secciones eficaces de C, lo que sugiere 4 electrones activos en O en lugar de 6. De la misma manera, el número de electrones activos para N, P

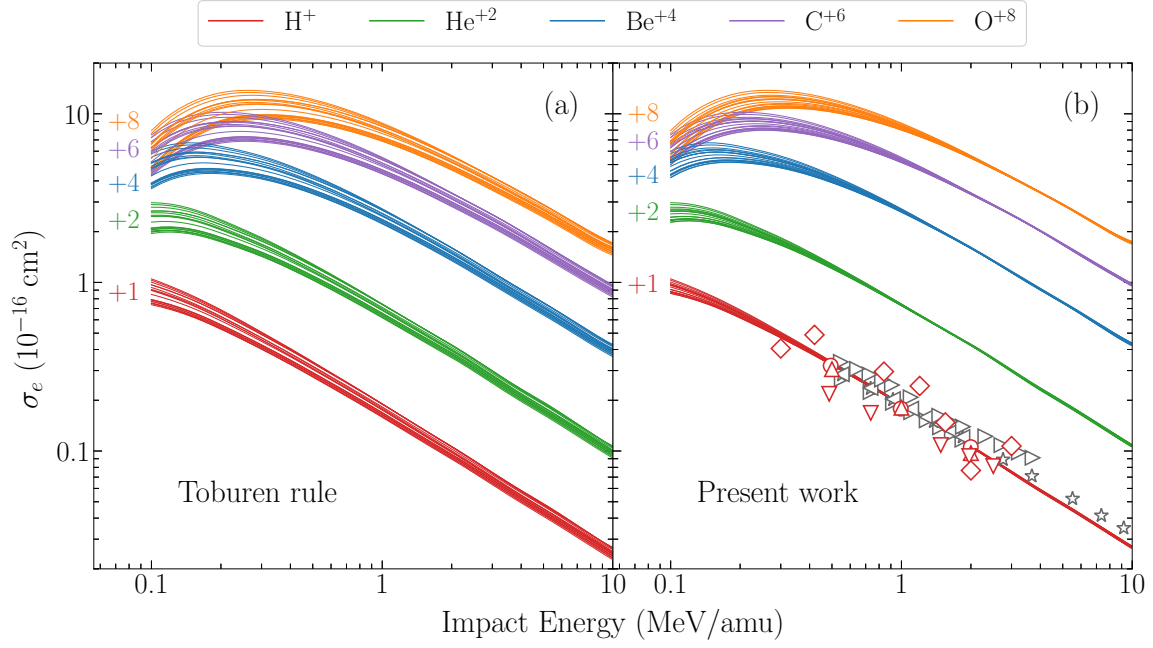


Figura 2.6: Sección eficaz de ionización escala por electrón débilmente ligado usando (a) los números de Toburen ν_α^T , y (b) los números propuestos según los resultados CDW ν_α^{CDW} para las moléculas enlistadas en la tabla 2.1. Para cada banda, las moléculas se ordenan desde las más pequeñas (curvas superiores) a las más grandes (curvas inferiores). Experimentos: impacto de protón impact en \circ adenina [87], \triangle uracilo [91], ∇ pirimidina [95] y \diamond THF [97]; impacto de electrones en \triangleright pyrimidine [96], y en \triangleleft , \star [98, 99] THF.

y S que se obtienen a partir de los resultados teóricos CDW también son diferentes de los ν_α^T dados por la ecuación (2.8).

Basándonos en los resultados CDW, proponemos una nueva escala,

$$\sigma'_e = \frac{\sigma_M}{n'_e}, \quad (2.9)$$

donde $n'_e = \sum_\alpha n_\alpha \nu_\alpha^{\text{CDW}}$, y ν_α^{CDW} son los números de electrones activos por átomo obtenidos de las secciones eficaces de ionización CDW para los diferentes iones en

Molecule	n'_e	n_e	Molecule	n'_e	n_e	Molecule	n'_e	n_e
H ₂	2	2	C ₂ H ₇ N	19	20	C ₄ H ₅ N ₃ O	37	42
H ₂ O	6	8	C ₄ H ₈ O	28	30	C ₅ H ₆ N ₂ O ₂	42	48
NH ₃	7	8	C ₄ H ₄ N ₂	28	30	C ₅ H ₅ N ₅	45	50
CH ₄	8	8	C ₆ H ₆	30	30	C ₅ H ₅ N ₅ O	49	56
CH ₅ N	13	14	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	36	40	C ₅ H ₁₀ O ₅ P	54.5	65

Tabla 2.2: Números de escala obtenidos a partir de los cálculos CDW n'_e , y números de Toburen n_e para algunos blancos moleculares de interés biológico.

los blancos atómicos H, C, N, O, P, y S. Estos valores están dados por

$$\nu_{\alpha}^{\text{CDW}} \sim \begin{cases} 1, & \text{para H,} \\ 4, & \text{para C, N, y O,} \\ 4.5, & \text{para P y S.} \end{cases} \quad (2.10)$$

Las nuevas secciones eficaces escaladas σ'_e se muestran en la figura 2.6(b). Los datos experimentales para la ionización de adenina [87], uracilo [91], pirimidina [95], y THF [97] por impacto de proton que se muestran en la figura 2.6(b) corroboran nuestra propuesta de escaleo. También incluimos mediciones de ionización por impacto de electrones con conversión de equivalencia en pirimidina [96] y THF [96, 98, 99]. Será interesante verificar nuestras predicciones con experimentos futuros, principalmente para estados de carga de proyectiles más altos.

Usando la ecuación (2.10), definimos nuevos números de electrones activos n'_e para las moléculas consideradas. En la tabla 2.2, mostramos los nuevos valores n'_e y los números de Toburen n_e , que resultan de aplicar la ecuación (2.8). Nuestros resultados son diferentes a los propuestos por Toburen, los cuales son utilizados por otros autores [91], principalmente debido a las diferencias en los números de electrones activos del oxígeno. Una forma alternativa de probar la escala propuesta se puede obtener dibujando las secciones eficaces de ionización de las moléculas en función de los valores dados para n'_e según la tabla 2.2. Nuestros resultados se muestran en la figura 2.7 para energías de impacto de 0.5, 1 y 2 MeV. Como puede observarse, las secciones eficaces de ionización CDW calculadas para todas las moléculas muestran una dependencia lineal con el número de electrones n'_e de la tabla 2.2. Obtenemos resultados similares, incluso para $E = 10$ MeV. La comparación con los datos experimentales disponibles muestra una buena concordancia general, desde moléculas pequeñas, tales como H₂, H₂O, and CH₄, hasta las más complejas, como la adenina. Para los datos de ionización por impacto de electrón, los datos experimentales se

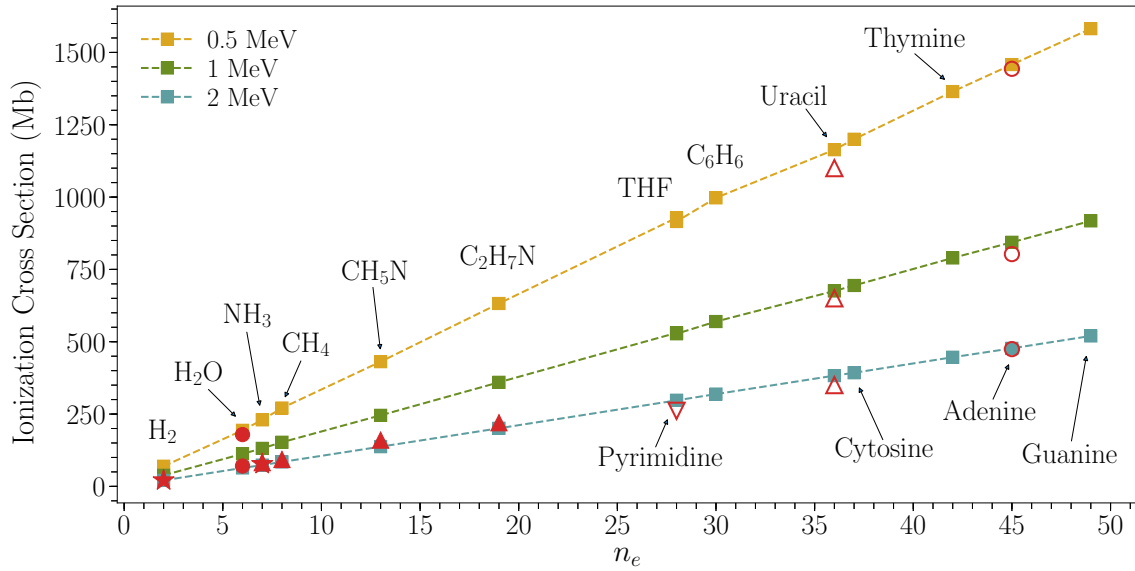


Figura 2.7: Sección eficaz de ionización por impacto de protón a 0.5, 1, y 2 MeV en términos del número de electrones activos dado por la tabla 2.2. Experimentos: \circ adenina [87], \triangle uracilo [91], ∇ pirimidina [95], \blacktriangle C_2H_7N , CH_5N , metano y amoníaco [102], \star amoníaco y H_2 [103], y \bullet agua [104].

interpolaron entre vecinos cercanos.

2.3.3. Estructura molecular de los blancos

Finalmente, para probar el rango de validez del SSM, realizamos un cálculo molecular de primeros principios para cinco nucleobases empleando el código GAMESS. La optimización de la geometría y los cálculos de energía de un centro se realizaron implementando el método restringido de Hartree-Fock y el conjunto de bases 3-21G.

En la figura 2.8 se muestran las energías de ligadura molecular de los electrones de valencia para las nucleobases: adenina, citosina, guanina, timina y uracilo. Las energías de ligadura del orbital molecular más alto (HOMO) obtenidos concuerda con los valores experimentales [106, 107, 108] en un 2% para todas las moléculas consideradas. En el lado izquierdo de la figura 2.8, mostramos las energías atómicas de Hartree-Fock de los elementos constituyentes, lo que da una idea de 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. Podemos considerar los niveles de energía atómica por encima de esta línea como los correspondientes a los

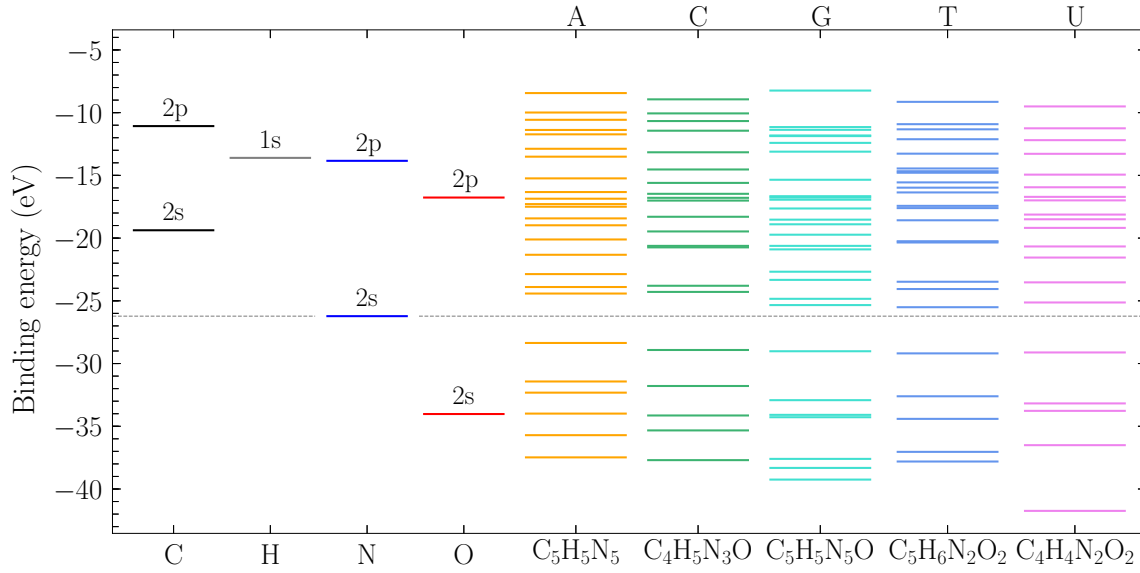


Figura 2.8: Energías de ligadura moleculares teóricas de adenina, citosina, guanina, timina, y uracilo, comparado con los valores correspondientes de los átomos que las constituyen.

electrones débilmente ligados de la ecuación (2.10). Por ejemplo, los electrones $2s$ y $2p$ del carbono se ubican por encima de la línea discontinua, que corresponde a los 4 electrones dados por la escala CDW. En el caso de O, solo 4 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 el escaleo CDW. El caso del átomo de N no es tan directo; el número $\nu_{N=4}^{\text{CDW}}$ sugiere que uno de los dos electrones de la capa $2s$ contribuye al esquema molecular.

2.3.3.1. Un modelo estequiométrico modificado

El modelo estequiométrico simple considera a la molécula como un conjunto de átomos neutrales aislados, lo cual es definitivamente irreal. Una primera mejora se puede sugerir asumiendo que los átomos no son efectivamente neutrales y que tienen una distribución dispar de los electrones dentro de la molécula, lo cual puede expresarse mediante una carga efectiva q_α por átomo. La carga de Mulliken proporciona un valor posible para q_α ; sin embargo, existe una gran variedad de posibles distribuciones de carga [109].

Para tomar en cuenta este efecto, consideramos que el número total de electrones

Element	C	H	N	O	New stoichiometry
Adenine	+0.32	+0.23	-0.55		C _{4,92} H _{4,77} N _{5,14}
Cytosine	+0.28	+0.21	-0.56	-0.53	C _{3,93} H _{4,79} N _{3,14} O _{1,13}
Guanine	+0.46	+0.20	-0.58	-0.36	C _{4,89} H _{4,80} N _{5,15} O _{1,09}
Thymine	+0.20	+0.19	-0.54	-0.52	C _{4,95} H _{5,81} N _{2,13} O _{2,13}
Uracil	+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_α , y nueva formula estequiométrica definida por la ecuación (2.11) para cinco moléculas de ADN.

Q_α en el elemento α se distribuye de forma dispar sobre todos los átomos α . Por lo tanto, cada elemento α tendrá una carga adicional, $q_\alpha = Q_\alpha/n_\alpha$, que puede ser positiva o negativa. Esta valor dependerá de la electronegatividad relativa respecto a los otros átomos [110]. Siguiendo esta idea, podemos estimar el nuevo número de átomos por molécula n'_α , el cual está dado por

$$n'_\alpha = n_\alpha - \frac{q_\alpha}{\nu_\alpha^{\text{CDW}}} \quad (2.11)$$

En el caso de átomos neutrales, $q_\alpha = 0$ y $n'_\alpha = n_\alpha$, como debería ser. En la tabla 2.3, mostramos un valor promedio de carga efectiva por átomo q_α de C, H, N, y O, para cinco moléculas del ADN, las cuales se obtuvieron a partir de los cálculos moleculares descritos en la sección anterior.

Implementando la ecuación (2.11), es posible determinar una nueva fórmula estequiométrica, la cual se da en la última columna de la tabla 2.3). Ahora, en vez de tener un número entero de átomos n_α , tenemos un número fraccional dado por n'_α . Se pueden calcular nuevas secciones eficaces moleculares, $\sigma'_M = \sum_\alpha n'_\alpha \sigma_\alpha$ considerando tales valores. Se calcularon errores relativos de las secciones eficaces de ionización para las bases de ADN de la tabla 2.3. Las diferencias obtenidas fueron menores de 3 %, lo cual indica que el modelo estequiométrico simple es un modelo robusto con el que se pueden modelar este tipo de moléculas complejas dentro del margen de error esperado.

2.4. Conclusiones

En este capítulo, hemos estudiado la ionización de blancos moleculares de interés biológico debido al impacto de iones de carga múltiple. Se han calculado secciones

eficaces de ionización de dieciséis blancos moleculares biológicos conteniendo H, C, N, O, P, y S por el impacto de antiprotones, H^+ , He^{2+} , Be^{4+} , C^{6+} , y O^{8+} . Hemos combinado la implementación del método de onda distorsionada CDW para blancos atómicos descritos con potenciales efectivos DIM y la estructura molecular fue modelada con un simple modelo estequiométrico. También se estudiaron y calcularon los valores medios de energía y ángulo de emisión de los electrones ionizados de los blancos atómicos, que son de importancia en el daño secundario de las colisiones con iones. Nuestros resultados muestran una clara dependencia de estos valores con la carga del ion Z . Para un blanco dado, a medida que Z aumenta, \bar{E}_α también aumentan. Por otro lado, $\bar{\theta}_\alpha$ decrece, lo que muestra una clara tendencia a la dirección del ion. A energía de impacto mayores a 2 MeV/amu, estos valores convergen a la primera aproximación de Born, la cual establece la simple ley de escala Z^2 .

También se presentaron secciones eficaces de ionización total para adenina, citosina, timina, guanina, uracilo, esqueleto de DNA, pirimidina, y THF, siendo comparadas a su vez con los pocos datos experimentales disponibles. Exploramos la ampliamente usada regla de escala de Toburen, que escala la sección eficaz de ionización molecular con un determinado número de electrones débilmente ligados. Encontramos que las secciones eficaces de ionización escalan mejor cuando se normalizan con diferentes números de electrones activos en la colisión, los cuales son obtenidos a partir de los resultados CDW para los átomos H, C, N, O, P y S. Esta nueva regla de escala fue probada con buenos resultados para los seis proyectiles y diecisiete moléculas estudiadas aquí. La comparación con los datos experimentales refuerza nuestros hallazgos. Además, probamos la escala mediante la inclusión de datos experimentales de ionización de H_2 , agua, metano y amoníaco por impacto de protones, los cuales muestran una buena concordancia a energías intermedias a altas.

Finalmente, realizamos cálculos moleculares completos para las nucleobases del ADN. Al inspeccionar las energías de ligadura moleculares obtenidas mediante cálculos mecanocuánticos de primeros principios, pudimos comprender el número de electrones propuestos en nuestro nuevo escaleo basado en los cálculos CDW. Intentamos mejorar el modelo estequiométrico utilizando la carga de Mulliken para obtener proporciones fraccionarias en lugar de enteras. No encontramos una corrección sustancial, lo que indica que el SSM funciona bastante bien. En conclusión, los presentes resultados refuerzan la exactitud del modelo estequiométrico simple para tratar con moléculas complejas en el rango de energía intermedia a alta.

Capítulo 3

Pérdida de energía de iones en elementos pesados

3.1. Introducción

El estudio de los procesos de pérdida de energía por impacto de iones en sólidos es una poderosa herramienta en diversas áreas de la ciencia básica y tecnología de materiales. Las tablas y códigos resultantes de cálculos semiempíricos están disponibles para una gran combinación de iones y objetivos [111, 112]. Sin embargo, los cálculos de dispersión inelástica de blancos pesados siguen siendo una tarea difícil, ya que se hace necesario tener en cuenta los efectos relativistas, que son importantes no solo para los electrones internos sino también para definir las energías de ligadura de la capa externa.

En este capítulo, examinaremos la estructura atómica de átomos pesados utilizando un desarrollo completamente relativista. Resolveremos la ecuación de Dirac correspondiente para cada sistema con el objetivo de describir de forma precisa las funciones de onda y energías de enlace, las cuales luego serán implementadas en los cálculos pérdida de energía. Existen varios métodos que consideran tales cantidades como datos de entrada para calcular procesos inelásticos. Por ejemplo, la aproximación de plasma local por capa (SLPA) permite calcular los diferentes momentos de pérdida de energía [113, 114, 115, 116] conociendo solo las densidades orbitales y las energías de enlace de los electrones objetivo en el estado fundamental.

La descripción de blancos que cuentan con electrones en la capa $4f$ es particularmente importante ya que estos electrones tienen un rol fundamental en la predicción de pérdida de energía a energías bajas [117]. En nuestro trabajo estudiaremos tres grupos de átomos de la tabla periódica: metales de transición con electrones de la

capa $4d$ como valencia (Zr, Nb, y Pd), lantánidos con la capa $4f$ abierta (Gd y Er), y metales de transición pesados con la capa $4f$ completa (Hf, Ta y Pt).

Para energías de impacto superiores a unos pocos keV/amu, las partículas cargadas monoenergéticas que penetran una lámina de algún material pierden su energía a través de una serie de colisiones inelásticas consecutivas, principalmente con blancos electrónicos [127, 128]. La información proporcionada por el proceso de pérdida de energía es esencial no solo para tener una mejor comprensión de la física detrás de las interacciones fundamentales, sino también porque juega un papel fundamental en muchos campos aplicados como la ciencia de materiales, la física nuclear, la implantación iónica y la radioterapia [128, 129]. Los datos experimentales sobre la pérdida de energía media de iones por trayecto unitario $S(E)$ son de importancia crucial para comprobar la fiabilidad de los modelos semiempíricos y determinar algunos parámetros clave [130, 132, 131]. Los datos experimentales disponibles son a menudo bastante escasos, lo que resulta problemático cuando el material en estudio corresponde a un elemento de baja presencia en la corteza superior de la Tierra.

Escribir sobre las aplicaciones de los blancos que voy a tratar: Zr, Nb, Pd, Hf, Pt, Ta, Gd y Er (ver paper de Moro).

El enfoque teórico implementado en el cálculo de pérdida de energía utiliza la aproximación de plasma local por capa [145] para describir la energía transferida a los electrones ligados $1s-4f$ y dos modelos diferentes para el gas de electrones libre (FEG); en la región de baja energía, el modelo de potencial apantallado con condición de cúspide (SPCC) [146], que está basado en un formalismo binario no lineal, y el formalismo dieléctrico de Mermin-Lindhard (ML) [147] para energías alrededor del frenado máximo y superiores. Este modelo requiere conocer las funciones de onda relativistas y energías de ligadura del blanco, considerando un cierto número de electrones de las capas externas en el FEG [148].

Los detalles teóricos del cálculo de los blancos relativistas a estudiar se dan en la sección 3.2. Los modelos teóricos implementados para la predicción de la pérdida de energía se detallan en la sección 3.3. Los resultados obtenidos teóricamente para los blancos Hf, Pt, Ta, y Gd, los cuales son comparados con valores experimentales. Además, comparamos nuestras predicciones con los modelos teóricos de Grande y Schiwietz [149, 150], y de Sigmund y Schinner [151]. Debido a su gran implementación en diversas aplicaciones, también consideramos los valores semi-empíricos dados por el paquete SRIM-2013 [152] y las tablas ICRU-49 [153]. Las conclusiones se encuentran al final del capítulo, en la sección 3.5.

3.2. Descripción de blancos relativistas

La descripción de los estados de átomos pesados relativistas se obtiene resolviendo el Hamiltoniano de Dirac multielectrónico

$$H = H' + H_{\text{Breit}}(i, j) + H_{\text{QED}}, \quad (3.1)$$

donde $H_{\text{Breit}}(i, j)$ es el término de Breit, H_{QED} considera los efectos electrodinámicos cuánticos (QED), y

$$H' = \sum_i \left[h_i^{\text{D}} - \frac{Z}{r_i} \right] + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (3.2)$$

siendo h_i^{D} el término cinético del Hamiltoniano de Dirac de una partícula. Los términos restantes en (3.2) corresponden a las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón. Usando la aproximación de campo central y mediante la introducción de potencial paramétrico, el Hamiltoniano H' puede escribirse como la combinación de un término de orden cero,

$$H_0 = \sum_i h_i^{\text{D}} + U(r_i), \quad (3.3)$$

más una pequeña perturbación

$$H_1 = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \left[\frac{Z}{r_i} + U(r_i) \right]. \quad (3.4)$$

Las soluciones de espinor de cuatro componentes de un electrón de la ecuación de Dirac

$$\left[h_i^{\text{D}} + U(r) \right] \psi_{nljm}(r) = \varepsilon_{nljm} \psi_{nljm}(r), \quad (3.5)$$

llamadas orbitales relativistas, pueden ser caracterizadas por un conjunto de números cuánticos $nljm$ donde l es el número cuántico del momento angular orbital de las componentes superiores.

La solución de orden cero de un sistema N -electrónico se construye a partir de productos antisimetrizados de orbitales en cualquier esquema de acoplamiento elegido ΓJM como

$$\Psi_{\Gamma}(r_1, r_2, \dots, r_N) = A \sum_{\text{all } m} \langle \Gamma JM | m_1 m_2, \dots, m_N \rangle \prod_a \varphi_{n_a l_a j_a m_a}(r_a) \quad (3.6)$$

donde A es el operador de antisimetría que incluye coeficientes de parentesco fraccionales en el caso de electrones equivalentes.

La función

El valor esperado de cualquier operador \hat{A} viene dado por

$$\langle \hat{A} \rangle = \int_0^\infty [P^*(r) \hat{A} P(r) + Q^*(r) \hat{A} Q(r)] dr \quad (3.7)$$

donde $P(r)$ y $Q(r)$ son los componentes fuerte y débil de los espinores de Dirac, respectivamente. Para los orbitales relativistas, usamos la notación $nl\pm$, que significa nl_j , donde el índice $j = l \pm 1/2$ se representa como \pm .

3.2.1. Energía de ligadura y valores medios

Los efectos de la interacción de configuraciones son muy importantes para los átomos relativistas. Así, la correcta descripción del blanco depende de las configuraciones consideradas en el CI. A continuación se dan detalles teóricos sobre las configuraciones consideradas en el cálculo de las estructuras atómicas relativistas realizadas.

Los elementos de transición que examinaremos son divididos en dos grupos según el periodo de la tabla periodica al que pertenecen. Los blancos Zr (40), Nb (41) y Pd (46), en el grupo I, mientras que Hf (72), Ta (73) y Pt (78) en el grupo II. En ambos grupos, la subcapa nd está incompleta, siendo $n = 4$ para el grupo I y $n = 5$ para el grupo II. La configuración fundamental de estos elementos es del tipo $nd^a(n+1)s^b$, donde para el grupo de átomos I $a = 2, 4, 10$ y $b = 2, 1, 0$, mientras que para el grupo II, $a = 2, 3, 9$ and $b = 2, 2, 1$. Los electrones nd y $(n+1)s$ tienen energías de ligadura similares. Por lo tanto, las configuraciones $nd^a(n+1)s^2$, $nd^{a+1}(n+1)s^1$ y nd^{a+2} tienen energías comparables. Dado que estas configuraciones tienen la misma paridad, éstas cumplen los dos requerimientos mencionados anteriormente que son fundamentales en

comparable energies. Since these configurations have the same parity, they must be included in the mixing configuration calculations. For example, for Zr, in which the ground state is $[\text{Kr}]4d^25s^2$, we included mixing between $4d^25s^2$, $4d^35s$, and $4d^4$. Similarly, for Pt, the ground state is $[\text{Xe}] 5d^96s$, and we included mixing interaction with the $5d^{10}$ configuration.

The lanthanides atoms considered for examination – Gd (64) and Er (68) –, have ground configurations $[\text{Xe}] 4f^75d6s^2$ and $[\text{Xe}] 4f^{12}6s^2$, respectively. In the case of Gd, we also need to include interactions between the unfilled $4f$ and the $5d$ orbitals. Then, the most important contributions to the configuration interaction are given by the mixing of the $4f^75d6s^2$ and the $4f^86s^2$ configurations. In the case of Er, the main mixing is produced by the $4f^{12}6s^2$ and the $4f^{12}5d6s$ configurations.

The relativistic binding energies obtained from the present calculations are dis-

played in Table ?? . The mean values $\langle r \rangle$, defined by Eq. (3.7), are also given in the table. The binding energies for the nine atoms studied here are displayed in Figs. 3.1 and 3.2 using filled symbols. The experimental binding energies for solids, compiled by Williams [119], are included in these figures with hollowed circles, and the theoretical binding energies yielded by Desclaux [120] implementing the Dirac–Fock method are shown with \times symbols.

The agreement between the present theoretical results and the experimental binding energies is very good overall. Since Figs. 3.1 and 3.2 display the binding energies in a five–order magnitude range, it is not possible to discern the discrepancies between the data listed in Table ?? and the corresponding results of Ref. [120]. In order to assess the differences, the ratios $E^{\text{expt}}/E^{\text{th}}$ and $E^{\text{expt}}/E^{[120]}$ between the experimental and both of the theoretical binding energies are presented in Fig. 3.3, with black solid and red dashed lines, respectively. The binding energies we obtained for Zr and Nb show an overall agreement of about 4% for all the shells, except for the subvalence $4p$. Similarly, the results obtained for Hf and Ta agree with the experimental values in $\sim 3\%$, except the $5p$ and $4f$ subshells. The lanthanides Gd and Er also present agreement of about 3%, with exception of the outermost subshells $5s$, $5p$ and $4f$. Surprisingly, for the transition metals Pd, Os and Pt, whose nd subshells are more filled, the agreement is better than 3% for all the subshells, even the subvalence $4p$ of Pd and the $5p$, $4f$ of Os and Pt. In all the cases, the present results describe the experimental data more accurately than [120].

3.2.2. Discusión sobre valores para sólidos

In this work, we calculated binding energies for isolated atoms (gases). However, the experimental energies considered for comparisons [119] correspond to measurements in solids (ionization of the bound electrons). As expected, the main gas–solid discrepancies are found for the outer shells. The electrons in the orbits adjacent to the conduction band in a solid are loosely bound, compared to the tightly bounding of the electrons in an isolated atom. The vertical dashed lines in Figs. 3.1 and 3.2 separate the bound and the valence electrons. The present results give a good insight about the number of electrons in the free electron gas (FEG) of solids, which are particularly relevant in stopping power calculations.

The FEG is characterized by the density of electrons, or equivalently by the Wigner–Seitz radio r_S , directly related to the Fermi energy E_F . To obtain these values, a thorough analysis of the binding energies is needed to determine the actual number of electrons belonging to the FEG. Our theoretical results for each target are displayed in Table 3.1. For Zr, Nb, Hf, and Ta, the experimental r_S are derived

from the optical energy loss function [121, 122, 123, 124], resulting in $r_S^{\text{exp}} = 2,18, 1,72, 2,12$ and $1,73$, respectively. Our theoretical results agree within 4 % with these values. On the other hand, no experimental data was found for Gd and Er, while for Pd, Os and Pt the number of electrons in the FEG are subject of discussion. For example, for Pd, assuming that only 6 electrons belong to the valence band (part of the $4d$ electrons), the Fermi energy is $E_F = 0,74$ a.u.. On the other hand, considering the whole subshell as 10 electrons in the conduction band, the corresponding value is $E_F = 1,02$ a.u. (displayed in Table 3.1). Analogously, for Pt, assuming 6 valence electrons (part of the $5d$ electrons) produces $E_F = 0,72$ a.u., instead of $E_F = 1,02$ a.u., obtained with the assumption of 10 electrons belonging to the valence shell.

For the atoms studied here, we noted that the binding energies of the outermost electrons lay below the Fermi energies. However, the lower curves in Fig. 3.2 show a clear contrast between the lanthanides and the rest of the atoms. For Gd, Table 3.1 shows that the $4f$ electrons have very close energies to the outer $5d$ and $6s$ subshells. This feature lead us to consider them as part of the FEG. The same conclusion is attained for Er. As stated previously, the specific determination of the valence and subvalence shells are important in solid state physics. Particularly, admitting the $4f$ electrons into the FEG allows to explain [125, 126] the main features of recent low-energy measurements of stopping power of protons in Gd [117].

Binding energies and wave functions were computed for several atoms having nuclear charges ranging between 41 and 78, by solving the fully-relativistic Dirac equation with the set of codes HULLAC, which includes the Breit term and QED corrections. The agreement between the present theoretical results and the experimental values is excellent, with the sole exception of the subvalence shells of some transition elements. The present results are found to be closer to the experimental ones than other theoretical computations. The fact that the theoretical calculations have been performed for isolated atoms, and the experimental values correspond to binding energies of solids, accounts for the differences encountered. Our results allow to propose theoretical Wigner-Seitz radii for all the targets. We found a particular feature for the lanthanides, which indicates that the $4f$ electrons belong to the free electron gas.

Tabla 3.1: Present theoretical FEG parameters for Zr, Nb, Pd, Gd, Er, Hf, Ta, Os, and Pt: Z , nuclear charge, N_e , the number of electrons in the FEG; r_S , the Wigner–Seitz radio; and E_F , the Fermi energy.

	Zr	Nb	Pd	Gd	Er	Hf	Ta	Os	Pt
Z	40	41	46	64	68	72	73	76	78
N_e	4	5	10	10	14	4	5	8	10
r_S	2.11	1.80	1.34	1.75	1.52	2.14	1.80	1.41	1.34
E_F	0.41	0.57	1.02	0.602	0.792	0.40	0.57	0.921	1.02

3.3. Pérdida de energía

The energy loss of ions in metal targets responds to different physical mechanisms, depending on the impact ion velocity. At low velocities, the binary collisions are responsible for the loss of energy by the ion. The main contribution is the ionization of electrons of the metal conduction band, which is well approximated by a free electron gas (FEG) of Fermi velocity v_F . Above a particular velocity value (i.e., $v \geq 1,5 v_F$), not only binary but also collective excitations (plasmons) occur [146]. Moreover, at high energies, also the bound electrons contribute to the stopping power. The method used in this work combines a FEG description for the interaction with the valence (or conduction) electrons and a different one for the interaction with the bound electrons.

We used the SPCC model [146] to describe the stopping power of low velocity charged particles in the FEG. It is a non-perturbative binary collisional approximation, thus valid at energies below that of plasmon excitations. The SPCC [146] is based on a screened central potential with cusp condition of the electronic density close to the projectile. This model proved to give a good description of the induced electron density even for negative projectiles [146] and reproduces the low velocity proton-antiproton differences in the stopping power (Barkas effect). The SPCC formalism only depends on the Wigner-Seitz radio, r_S , which is a measure of the electronic density of the FEG. For metals of well-known r_S , the SPCC describes the low energy experimental stopping data correctly [146], agreeing with the DFT results by Echenique and coworkers [162, 163] at $v = 0$.

Hafnium ($Z = 72$, [Xe] $4f^{14} 6s^2 5d_{3/2}^1 5d_{5/2}^1$) belongs to the first groups of transition metals, with four electrons as FEG ($r_S = 2,14$ a.u.) and $1s$ - $4f$ electrons bound. We compared the computed r_S with the experimental value obtained from the measured

energy loss function by Lynch *et al.* [164]. The experimental plasmon energy of Hf is $\hbar\omega_P \approx 15,8$ eV, with a width at half maximum $\delta \approx 4,4$ eV, and $r_S \approx 2,07$ a.u. [164]. The difference of less than 5 % between theoretical and experimental r_S assess Hf as a canonical target [146].

Above certain impact velocity, the plasmon contribution is essential (i.e., around and above the stopping maximum). A value of interest for our analysis is the minimum impact velocity to excite plasmons, v_P . In the dielectric formalism, this value can be obtained as $v_P \approx v_F[1 + (3\pi v_F)^{-1/2}]$ [165]. To describe the energy loss considering collective and binary excitation, we resort to the ML dielectric formalism [147], which is a linear response, perturbative approximation, so it depends on the square of the ion charge. In this formalism, the response of target electrons to the ion passage is described through the quantum dielectric function, which depends on the characteristic r_S and δ parameters of the FEG.

For the stopping power due to bound electrons, the SLPA [146, 145] is employed. It is worth mentioning that the only inputs for the SLPA are the space-dependent densities of each shell in the ground state, and their binding energies. Collective processes and screening among electrons are included. Since hafnium is a relativistic target, the wave functions and binding energies must be obtained by solving the many-electron Dirac Hamiltonian. Details of these calculations and a table of binding energies have been published in Ref. [148], while Slater-type orbital expansions are given in Ref. [166].

To assess the importance of a fully relativistic description of bound electrons, Fig. 3.4 (a) shows our binding energies, $E_{nl\pm}$, with $\pm = j \pm 1/2$; non-relativistic values [167]; and experimental data on solid-state Hf [168], which is available only for $1s$ to $4f_{\pm}$ subshells, as expected. We notice that not only the most inner shells require relativistic calculations, but also the outer $5p$ and $4f$ shells. Furthermore, this figure shows very clearly the disability of non-relativistic calculations to describe the experimental data, which surprisingly worsens from the inner to the outer shells.

From the comparison with the experimental values in Fig. 3.4 (a), it can be noted that the sign of the binding energy deviations is inverted for the outer $5s$ and $4f$ electrons, with the experimental binding energies being less bounded than our theoretical ones. Small differences for the outer shells are expected since the experimental values correspond to hafnium in solid-state, while our theoretical calculations correspond to the element in the gas phase.

More detail about the theoretical binding energies is given in Fig. 3.4 (b), where relative errors with respect to the experimental values are shown. This figure shows clearly that the relativistic corrections are critical to describe the atomic structure of hafnium, even for the outer shells. It turns out that the errors committed in the non-

relativistic calculations of the inner shell orbitals propagate, through the Hartree-Fock approximation, to the outer shells. The non-relativistic $4f$ binding energy is four times the experimental one. Such an incorrect value leads to the underestimation of the $4f$ -ionization and shifts the threshold to higher energies. The importance of fully relativistic calculations for the outer shells has already been noted for Au, Pb, Bi, and W [169].

For the contribution of bound electrons to the total stopping cross sections, the SLPA considers independent contributions of each subshell. Our relativistic binding energies present spin-orbit split. However, in total stopping power, where the initial state of the excited electron is not measured, the quantum uncertainty in energy ΔE melts this split. The criterion $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$ merges the energies $E_{nl+} - E_{nl-}$ for sufficiently small values of Δt (the collisional mean-time). In fact, at sufficiently high impact velocity, we can expect all target electrons to respond together to the ion passage [170, 171]. Following previous works [169], the collisional time is estimated as $\Delta t \approx \langle r_i \rangle / v$, with $\langle r_i \rangle$ and v being the orbital mean radius and impact velocity, respectively. In the case of hafnium, we found that for every sub-shell of electrons, the spin-orbit split is unresolved in the energy region this sub-shell contributes. Therefore, the nl -electrons should be considered together, responding to the ion passage as a single gas of electrons with density $\delta_{nl}(r)$ and mean binding energy E_{nl} . This feature is vital within the SLPA calculations because it accounts for the screening among electrons of the *same* binding energy. For example, the $4f_-$ and $4f_+$ of Hf can only be resolved for impact energies $E < 0,05$ keV, but the contribution of $4f$ to the total stopping is negligible for $E < 40$ keV. Moreover, the $5p$ and $4f$ electrons of Hf are very close in energy ($\Delta E_{5p-4f} \approx 1$ a.u. [148]), and they react together at impact energies $E > 40$ keV (inter-shell screening). As already mentioned, at higher energies, inter-shell screening is also possible for deeper subshells but their weight in the total stopping is minor.

Finally, in all our calculations [146], we assumed the projectile to be proton and not neutral hydrogen. When an ion moves inside a metal, the FEG screens the nucleus, so the binding energies will be smaller than outside the metal, and this effect is more critical at low impact velocities v . In the case of hydrogen, the difference is drastic, i.e., for H inside Hf ($rs = 2,07$), the $1s$ -bound state is almost null at $v < 2$ [165]. It is worth to mention that this assumption agrees with Ziegler SRIM code [152] but differs from CasP code [149], that predicts neutral hydrogen at very low velocities.

In Fig. 3.5, we display the present theoretical stopping cross section of Hf for protons using the relativistic wave functions and binding energies, but with and without the $5p$ - $4f$ screening. We show the FEG and bound electron contributions separately and the total stopping as the addition of both of them. The minimum

Tabla 3.2: Stopping power values S_{exp} of hafnium for protons measured in this work. $\Delta E/E$ values are also shown.

E_{avg} keV	S_{exp} eV/(10^{15} at/cm 2)	$\Delta E/E$ %	E_{avg} keV	S_{exp} eV/(10^{15} at/cm 2)	$\Delta E/E$ %	E_{avg} keV	S_{exp} eV/(10^{15} at/cm 2)
516.6	25.8 ± 1.3	20.5	1170.3	18.25 ± 0.91	6.4	1813.4	15.10 ± 0.76
567.8	24.8 ± 1.2	17.9	1220.0	18.08 ± 0.90	6.1	1862.7	14.79 ± 0.74
618.8	23.9 ± 1.2	15.8	1269.6	17.57 ± 0.88	5.7	1912.0	14.21 ± 0.71
669.6	23.2 ± 1.2	14.2	1319.2	17.32 ± 0.87	5.4	1961.2	14.46 ± 0.72
720.1	22.5 ± 1.1	12.8	1368.8	17.15 ± 0.86	5.1	2010.4	14.34 ± 0.72
770.5	21.8 ± 1.1	11.6	1418.3	16.69 ± 0.83	4.8	2059.6	13.76 ± 0.69
820.8	21.3 ± 1.1	10.7	1467.8	16.43 ± 0.82	4.6	2108.8	13.78 ± 0.69
871.0	20.8 ± 1.0	9.8	1517.2	16.13 ± 0.81	4.4	2158.0	13.70 ± 0.69
921.1	20.3 ± 1.0	9.1	1566.7	16.04 ± 0.80	4.2	2206.5	13.33 ± 0.67
971.1	19.9 ± 1.0	8.4	1616.0	15.77 ± 0.79	4.0	2256.4	13.27 ± 0.66
1021.0	19.33 ± 0.97	7.8	1665.4	15.51 ± 0.78	3.8	2305.5	13.07 ± 0.65
1070.8	19.03 ± 0.95	7.3	1714.8	15.46 ± 0.77	3.7	2354.7	12.91 ± 0.65
1120.6	18.73 ± 0.94	6.9	1764.1	14.93 ± 0.75	3.5	2403.8	12.61 ± 0.63

energy for plasmon excitation was estimated at approximately 37 keV. We used the non-perturbative SPCC model for impact energies $E \leq 37$ keV, and the perturbative ML calculation above this value. Bound $1s$ - $4f$ electrons (relativistic wave functions and binding energies) are calculated with the SLPA and shown separately in Fig. 3.5 with and without the $4f$ - $5p$ screening. Below ~ 40 keV, the difference between both calculations is negligible. Considering $5p$ - $4f$ electrons as a single group of 20 electrons with screening among them gives lower stopping values than the addition of the separate $5p$ and $4f$ contributions. Notice that this shell correction can only be considered self-consistently within a many-electron model, such as the SLPA.

3.4. Resultados

The present data are displayed in Table 3.2. As can be observed, an overall relative uncertainty of around 5% was achieved for the experimental stopping power values, which are mainly due to the uncertainty in the hafnium foil thickness.

Fig. 3.6 synthesizes the results of the present work. The agreement between the present theoretical results and the new measurements displayed in Table 3.2 is exce-

llent. Present measurements using the transmission method are in good agreement with the previous data by Sirotinin [133], which were measured in backscattering geometry. Our theoretical approach also agrees with the data by Sirotinin [133], except for the lowest energy measurement at 80 keV. We have also included in this figure the theoretical curves from the CasP5.2 code by Grande and Schiwietz [149, 150] and from the DPASS code by Sigmund and Schinner [151], both available online. Furthermore, we incorporated the semi-empirical results from SRIM-2013 [152] and the ICRU49 tables [153]. Interestingly, our full theoretical curve differs from SRIM-2013 for impact energies below 100 keV. We obtain a stopping maximum of approximately 40×10^{-15} eV cm²/atom at 65 keV. Instead, following the up-to-now only set of data [133], SRIM-2013 suggests a lower stopping maximum at an impact energy of 115 keV.

The stopping maximum is a very sensitive region for any full theoretical description, and this is quite visible in a linear-scale plot like Fig. 3.6. However, the impact energy for the maximum seems to agree between our curve and DPASS, although it is 10 % below. Instead, CasP maximum is 10 % above ours, but has a completely different shape at lower energies. It is worth mentioning that our model gives similar results using the experimental value $r_S = 2,07$ a.u. rather than the theoretical one $r_S = 2,14$ a.u., with the stopping maximum at the same impact energy but 4 % higher. Future experiments would be important for a more complete understanding of this case, mainly for proton energies around the stopping maximum (i.e. 30 – 300 keV) and also below 25 keV, in the region where a linear dependence with the velocity is expected.

3.5. Conclusiones

In this work, we have used the transmission method to experimentally determine stopping power cross section values for (0.6-2.5) MeV protons incident on self-supporting Hf foils with an overall uncertainty of around 5 %. Additionally, we calculated values extracted from the theoretical framework that involved the relativistic wave functions and binding energies of Hf and considered four electrons per atom in the free electron gas. The shell-wise local plasma approximation was employed to describe the energy transferred to the bound $1s-4f$ electrons, and two different models for the FEG: the screened potential with cusp condition (SPCC model) for energies below that of the plasmon excitation, and the Mermin-Lindhard dielectric formalism, for energies around the stopping maximum and above. Present theoretical stopping cross sections cover an extensive energy range from 1 keV/amu to 10 MeV/amu.


At high impact energies, the new stopping measurements are in good agreement with our theoretical results, with previous experimental data and semi-empirical values by SRIM-2013 and ICRU-49. However, we call the attention that around the stopping maximum and at lower impact energies, the difference between our full-theoretical results and SRIM is substantial. We compare our theoretical results with two other models given by the DPASS and CasP5.2 codes. Differences can be noted at intermediate to low impact energies, but they also support a stopping maximum at lower energy than SRIM predictions.

To the best of our knowledge, these are the first theoretical calculations of stopping in Hf that cover from very low to high impact energies, taking into account relativistic effects in the atomic structure and screening among electrons in a consistent way. Future experiments for impact energies around the stopping maximum and in the low energy region would be essential to have a better understanding of the stopping of protons in hafnium.


heavy/bindenerA-eps-converted-to.pdf

heavy/bindenerB-eps-converted-to.pdf

Figura 3.1: Present theoretical relativistic binding energies (filled symbols), Dirac–Fock relativistic results [120] (\times symbols) and experimental values [119] (hollowed circles) of Zr, Nb, Hf and Ta.



heavy/bindenerC-eps-converted-to.pdf




heavy/bindenerE-eps-converted-to.pdf

Figura 3.2: Present theoretical relativistic binding energies (filled symbols), Dirac-Fock relativistic results [120] (\times symbols) and experimental values [119] (hollowed circles) of Pd, Gd, Er, Os and Pt.



Figura 3.3: Ratio between experimental and theoretical binding energies; $E^{\text{expt}}/E^{\text{th}}$ is shown with black solid line and $E^{\text{expt}}/E^{[120]}$ with red dashed line. The orbitals correspond to the given in Figs. 3.1 and 3.2.



stopping/bindener-eps-converted-to.pdf

Figura 3.4: (a) Binding energies of Hf. Present relativistic and available non-relativistic [167] values are given with filled symbols. Experimental measurements for solids [168] are depicted with open circles. (b) Corresponding relative errors respect to experimental data.



Figura 3.5: (color online) Theoretical stopping cross sections of protons in hafnium. Blue dash-dotted-line, the non-perturbative SPCC for the FEG; blue solid-line, ML results for the FEG (includes plasmon excitation); red solid and dotted-lines, the SLPA results for bound electrons with and without $5p-4f$ screening, respectively. Black curves, total stopping adding the FEG and bound $1s-4f$ contributions: dash-dotted-line, SPCC (FEG) + SLPA (bound); solid-line, ML (FEG) + SLPA (bound) with $4f-5p$ screening; dotted-line, ML (FEG) + SLPA (bound) without $4f-5p$ screening. The vertical grey dashed-line indicates the energy of 37 keV above which plasmon excitation is possible.



Figura 3.6: (color online) Stopping power cross section of hafnium for protons. Symbols: solid circles, present values; open circles, previous data [133]. Curves: Black solid-line, present full theoretical results with $4f$ - $5p$ screening; pink dash-dot line, theoretical CasP5.2 [149, 150] values; orange dash-double-dot line, theoretical DPASS [151] results; green dotted-line, semi-empirical SRIM-2013 [152]; violet dashed-line, ICRU49 [153] tabulated values.

Capítulo 4

Conclusiones generales

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
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
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
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 (2019). DOI: 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
6. M. Oswald, S. Kumar, U. Singh, G. Singh, K.P.Singh, D. Mehta, A. Mendez *et al.*, *Experimental and theoretical L-shell ionization cross sections of heavy atoms by impact of Si ions*, Radiat. Phys. Chem., available online 27 February 2020. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2020.108809
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
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

9. 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
10. 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

Apéndice A

La ecuación normal

El procedimiento de ajuste dado por la ecuación normal consiste en 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 ecuación 1.6 para átomos y la ecuación 1.12 para moléculas). Con el fin de minimizar $\beta(x_i)$ respecto a los m parámetros λ_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

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

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

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

somos capaces de obtener un sistema de ecuaciones que se puede resolver con rutinas numéricas estándar. Así, la solución $[d\lambda]$ nos permite obtener los mejores parámetros

que minimizan $[\beta]$.

Bibliografía

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 1964, 136, B864
- [2] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 1965, 140, A1133
- [3] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 2014, 140, 18A301.
- [4] R. J. Bartlett, Mol. Phys. 2010, 108, 3299-3311.
- [5] P. Verma, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 2012, 137, 134102.
- [6] J. C. Slater, Phys. Rev. 1981, 81, 385.
- [7] R. T. Sharp, G. K. Horton, Phys. Rev. 1953, 90, 317.
- [8] J. D. Talman, W. F. Shadwick, Phys. Rev. A 1976, 14, 36-40.
- [9] J. D. Talman, Comput. Phys. Commun. 1989, 54, 85-94.
- [10] J. B. Krieger, Y. Li, G. J. Iafrate, Phys. Rev. A 1992, 45, 101-126.
- [11] A. Görling, Phys. Rev. A 1992, 46, 3753-3757.
- [12] W. Yang, Q. Wu, Phys. Rev. Lett. 2002, 89, 143002.
- [13] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria and E. R. Davidson, J. Chem. Phys. 2006, 124, 11103.
- [14] I. G. Ryabinkin, A. A. Kananenka, and V. N. Staroverov, Phys. Rev. Lett. 2013, 111, 013001.
- [15] ABINIT, www.abinit.org
- [16] Vanderbilt Ultra-Soft Pseudopotential, www.physics.rutgers.edu/~dhv/uspp/

- [17] A. P. Gaiduk, I. G. Ryabinkin, V. N. Staroverov, *J. Chem. Theory Comput.* 2013, 9, 3959.
- [18] Q. Wu, W. Yang, *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 2498.
- [19] I. G. Ryabinkin, S. V. Kohut, V. N. Staroverov, *Phys. Rev. Lett.* 2015, 115, 083001.
- [20] M. E. Mura, P. J. Knowles, C. A. Reynolds, *J. Chem. Phys.* 1997, 106, 9659.
- [21] C. J. Umrigar, X. Gonze, *Phys. Rev. A* 1994, 50, 3827.
- [22] O. V. Gritsenko, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* 1997, 96, 44.
- [23] C. Filippi, C. J. Umrigar, M. Taut, *J. Chem. Phys.* 1994, 100, 1290.
- [24] P. R. T. Schipper, O. V. Gritsenko, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* 1997, 98, 16.
- [25] P. de Silva, T. A. Wesolowski, *Phys. Rev. A* 2012, 85, 032518.
- [26] A. A. Kananenka, S. V. Kohut, A. P. Gaiduk, and I. G. Ryabinkin, *J. Chem. Phys.* 2013, 139, 074112.
- [27] C. R. Jacob, *J. Chem. Phys.* 2011, 135, 244102.
- [28] P. R. Hilton, S. Nordholm, N. S. Hush, *J. Chem. Phys.* 1997, 67, 5213.
- [29] S. Süzer, P. R. Hilton, N. S. Hush, S. Nordholm, *J. Elect. Spec. Rel. Phen.* 1977, 12, 357.
- [30] P. R. Hilton, S. Nordholm, N. S. Hush, *Chem. Phys. Lett.* 1979, 64, 515.
- [31] P. R. Hilton, S. Nordholm, N. S. Hush, *J. Elect. Spec. Rel. Phen.* 1980, 18, 101.
- [32] Ž. Crljen, G. Wendin, *Phys. Rev. A* 1987, 35, 1571.
- [33] R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.* 1954, 96, 951.
- [34] A. Dalgarno, D. Parkinson, *Proc. R. Soc. Lond. A* 1959, 250, 422.
- [35] A. M. P. Mendez, D. M. Mitnik, J. E. Miraglia, *Int. J. Quantum Chem.* **116**, 1882–1890 (2016).

- [36] Mendez, A. M. P.; Mitnik, D. M.; Miraglia, J. E. Local Effective Hartree–Fock Potentials Obtained by the Depurated Inversion Method. In *Nov. Electron. Struct. Theory Gen. Innov. Strongly Correl. Syst.*; Hoggan, P. E., Ed.; Advances in Quantum Chemistry; Academic Press, 2018; Vol. 76; pp 117–132.
- [37] Bates, D. R.; Theoretical Treatment of Collisions between Atomic Systems. In *At. Mol. Process.*; Bates, D. R., Ed; Pure and Applied Physics; Elsevier, 1962; Vol. 13, pp 549–621.
- [38] McDowell, M. R. C.; Peach, G. Ionization of Lithium by Fast Protons and Electrons. *Phys. Rev.* **1961**, 121, 1383–1387.
- [39] Pindzola, M. S.; Robicheaux, F.; Loch, S. D.; Berengut, J. C.; Topcu, T.; Colgan, J.; Foster, M.; Griffin, D. C.; Ballance, C. P.; Schultz, D. R.; Minami, T.; Badnell, N. R.; Witthoeft, M. C.; Plante, D. R.; Mitnik, D. M.; Ludlow, J. A.; Kleiman, U. *J. Phys. B*, **2007**, 40, R39–R60.
- [40] Burke, P. G. *R–Matrix Theory of Atomic Collisions*. Springer–Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- [41] Bray, I.; Abdurakhmanov, I. B.; Bailey, J. J.; Bray, A. W.; Fursa, D. V.; Kadyrov, A. S.; Rawlins, C. M.; Savage, J. S.; Stelbovics, A. T.; Zammit, M. C. *J. Phy. B*, **2017**, 50, 202001.
- [42] Pindzola, M. S.; Colgan, J.; Robicheaux, F.; Lee, T.-G.; Ciappina, M. F.; Foster, M.; Ludlow, J. A.; Abdel-Naby, S. A. Time-Dependent Close–Coupling Calculations for Ion–Impact Ionization of Atoms and Molecules. In *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics*; Arimondo, E.; Lin, C. C.; Yelin, S. F., Ed.; Academic Press, 2016; Vol. 65;; pp 291–319.
- [43] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc.: Mineola, New York, 1996.
- [44] Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Olsen, J. *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2000.
- [45] Schaefer, H. F. III *Quantum Chemistry: The Development of Ab Initio Methods in Molecular Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc: Mineola, New York, 2004.

- [46] Froese Fischer, C.; Brage, T.; Jönsson, P. *Computational Atomic Structure: An MCHF Approach*, Institute of Physics Publishing: Bristol, UK, 1997.
- [47] Johnson, W. R. *Atomic Structure Theory: Lectures on Atomic Physics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [48] Albright, B.J.; Bartschat, K.; Flicek, P.R. *J. Phys. B* 1993, 26, 337.
- [49] Bartschat, K. *Computational Atomic Physics*, Springer-Verlag, 1996; Chapter II.
- [50] Bartschat, K.; Bray, I. *J. Phys. B* 1996, 29, 271.
- [51] Schipper, P. R. T.; Gritsenko, O. V.; Baerends, E. J. Kohn-Sham potentials corresponding to Slater and Gaussian basis set densities. *Theor. Chem. Accounts: Theory, Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta)* **1997**, 98, 16–24.
- [52] Mura, M. E.; Knowles, P. J.; Reynolds, C. A. Accurate numerical determination of Kohn–Sham potentials from electronic densities: I. Two–electron systems. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 9659–9667.
- [53] Jacob, C. R. Unambiguous optimization of effective potentials in finite basis sets. *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 244102.
- [54] Gaiduk, A. P.; Ryabinkin, I. G.; Staroverov, V. N. Removal of Basis-Set Artifacts in Kohn–Sham Potentials Recovered from Electron Densities. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, 9, 3959–3964.
- [55] Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347–1363.
- [56] Gordon, M. S.; Schmidt, M. W. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later. In *Theory Appl. Comput. Chem.*; Dykstra, C. E.; Frenking, G.; Kim, K. S.; Scuseria, G. E. Eds; Elsevier: Amsterdam, 2005; pp 1167–1189.
- [57] Henke, B. L.; Gullikson, E. M.; Davis, J. C. X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E=50\text{--}30000$ eV, $Z=1\text{--}92$. *At. Data Nucl. Data Tables* **1993**, 54, 181–342.
- [58] Samson, J. A. R.; Angel, G. C. Single- and double-photoionization cross sections of atomic nitrogen from threshold to 31 \AA . *Phys. Rev. A* **1990**, 42, 1307–1312.

- [59] Samson, J. A. R.; Stolte, W. C. Precision measurements of the total photoionization cross-sections of He, Ne, Ar, Kr, and Xe. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2002**, 123, 265–276.
- [60] Stolte, W. C.; Jonauskas, V.; Lindle, D. W.; Sant’Anna, M. M.; Savin, D. W. Inner-shell Photoionization studies of neutral atomic nitrogen. *Astrophys. J.* **2016**, 818, 149.
- [61] Ederer, D. L. Photoionization of the $4d$ electrons in Xenon. *Phys. Rev. Lett.* **1964**, 13, 760–762.
- [62] Granados-Castro, C. M. Application of Generalized Sturmian Basis Functions to Molecular Systems. Ph.D. Thesis, Université de Lorraine, Metz, France and Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2016.
- [63] Rothenberg, S.; Schaefer, H. F. Methane as a Numerical Experiment for Polarization Basis Function Selection. *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 2764–2766.
- [64] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. The effect of d-functions on molecular orbital energies for hydrocarbons. *Chem. Phys. Lett.* **1972**, 16, 217–219.
- [65] Lukirskii, A. P.; Brytov, I. A.; Zimkina, T. M. *Optika i spektr.* **1964**, 17, 234.
- [66] Henke, B. L.; Lee, P.; Tanaka, T. J.; Shimabukuro, R. L.; Fujikawa, B. K. Low-energy X-ray interaction coefficients: Photoabsorption, scattering, and reflection: $E=100\text{--}2000$ eV $Z=1\text{--}94$. *At. Data Nucl. Data Tables* **1982**, 27, 1–144.
- [67] Samson, J. A. R.; Haddad, G. N.; Masuoka, T.; Pareek, P. N.; Kilcoyne, D. A. L. Ionization yields, total absorption, and dissociative photoionization cross sections of CH_4 from 110 to 950 Å. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 6925–6932.
- [68] Rudd, M. E.; DuBois, R. D.; Toburen, L. H.; Ratcliffe, C. A.; Goffe, T. V. Cross sections for ionization of gases by 5–4000 keV protons and for electron capture by 5–150 keV protons. *Phys. Rev. A* **1983**, 28, 3244–3257.
- [69] Rudd, M. E.; Kim, Y. K.; Madison, D. H.; Gallagher, J. W. Electron production in proton collisions: total cross sections. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, 57, 965–994.
- [70] O. Mohamad, B. J. Sishc, J. Saha, A. Pompos, A. Rahimi, M. D. Story, A. J. Davis, D. N. Kim, *Cancers* **9**, 66 (2017).
- [71] M. E. Galasssi, R. D. Rivarola, M. Beuve, G. H. Olivera and P. D. Fainstein, *Phys. Rev. A* **62**, 022701 (2000).

- [72] H. J. Lüdde, A. Achenbach, T. Kalkbrenner, H.-C. Jankowiak and T. Kirchner, Eur. Phys. J. D **70**, 82 (2016).
- [73] H. J. Lüdde, M. Horbatsch and T. Kirchner, Eur. Phys. J. B **91**, 99 (2018).
- [74] Fainstein P.D., Ponce V. H. and Rivarola R. D. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **21** 287 (1988).
- [75] J. E. Miraglia and M. S. Gravielle. Phys Rev A **78**, 052705 (2008)
- [76] J. E. Miraglia, Phys. Rev. A **79**, 022708 (2009).
- [77] Denifl S., Märk T.D., Scheier P. The Role of Secondary Electrons in Radiation Damage. In Radiation Damage in Biomolecular Systems. Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering. Eds: García Gómez-Tejedor G., Fuss M. Springer, Dordrecht (2012)
- [78] W. E. Wilson and L. H. Toburen. Phys. Rev. A **11**, 1303 (1975).
- [79] D. J. Lynch, L. H. Toburen, and W. E. Wilson. J. Chem. Phys. **64**, 2616 (1976).
- [80] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, 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).
- [81] Salvat, F., Fernández-Varea, J.M., Williamson, W. Comput. Phys. Commun. **90**, 151–168 (1995)
- [82] C. C. Montanari, J. E. Miraglia, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **407**, 236–243 (2017).
- [83] J. E. Miraglia,
- [84] E. Surdutovich and A. V. Solov'yov, arXiv:1312.0897v, (2013)
- [85] P. de Vera, I. Abril, R. Garcia-Molina and A. V. Solov'yov, Journal of Physics: Conference Series **438**, 012015 (2013).
- [86] M. E. Rudd, Y.-K. Kim,, D. H. Madison and T. J. Gay. Rev. Mod. Phys. **64**, 441–490 (1992).
- [87] Y. Iriki, Y. Kikuchi, M. Imai, and A. Itoh Phys. Rev. A **84**, 052719 (2011).

- [88] M. A. Rahman and E. Krishnakumar, Electron ionization of DNA bases, *J. Chem. Phys.* **144**, 161102 (2016).
- [89] P. Mozejko and L. Sanche, *Radiat Environ. Biophys* **42**, 201 (2003).
- [90] H. Q. Tan, Z. Mi, and A. A. Bettiol, *Phys. Rev. E* **97**, 032403 (2018)
- [91] A. Itoh, Y. Iriki, M. Imai, C. Champion, and R. D. Rivarola, *Phys. Rev. A* **88**, 052711 (2013).
- [92] 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, and L. C. Tribedi. *Phys. Rev. A* **85**, 032711 (2012).
- [93] A N Agnihotri, S Kasthurirangan, S Nandi, A Kumar, C Champion,, H Lekadir, J Hanssen, P FWeck, M E Galassi, R D Rivarola, O Fojon and L C Tribedi, *J. Phys. B* **46**, 185201 (2013).
- [94] C Champion, M E Galassi, O Fojón, H Lekadir, J Hanssen, R D Rivarola, P F Weck, A N Agnihotri, S Nandi, and L C Tribedi. *J. Phys.: Conf. Ser.* **373**, 012004 (2012).
- [95] W. Wolff, H. Luna, L. Sigaud, A. C. Tavares, and E. C. Montenegro *J. Chem. Phys.* **140**, 064309 (2014).
- [96] M. U. Bug, W. Y. Baek, H. Rabus, C. Villagrasa, S. Meylan, A. B. Rosenfeld, *Rad. Phys. Chem.* **130**, 459–479 (2017).
- [97] 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).
- [98] W. Wolff, B. Rudek, L. A. da Silva, G. Hilgers, E. C. Montenegro, M. G. P. Homem, *J. Chem. Phys.* **151**, 064304 (2019).
- [99] 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).
- [100] R. K. Janev and L. P. Presnyakov *J. Phys. B* **13**, 4233 (1980).
- [101] R. D. DuBois, E. C. Montenegro and G. M. Sigaud, *AIP Conference Proceeding* **1525**, 679 (2013).
- [102] D. J. Lynch, L. H. Toburen, and W. E. Wilson, *J. Chem. Phys.* **64**, 2616 (1976).

- [103] M.E. Rudd, Y.-K. Kim, D.H. Madison, J.W. Gallagher, Review of Modern Physics, **57**, 965–994 (1985).
- [104] 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, and E. C. Montenegro, Phys. Rev. A **75**, 042711 (2007).
- [105] H J Lüdde *et al.* 2019 J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. in press <https://doi.org/10.1088/1361-6455/ab3a63>
- [106] Hush, N.S.; Cheung, A.S., Chem. Phys. Lett., **34**, 11 (1975).
- [107] Verkin, B.I.; Sukodub, L.F.; Yanson, I.K., Dokl. Akad. Nauk SSSR, **228**, 1452 (1976).
- [108] Dougherty, D.; Younathan, E.S.; Voll, R.; Abdalnur, S.; McGlynn, S.P., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **13**, 379 (1978).
- [109] Jung-Goo Lee, Ho Young Jeong, and Hosull Lee, Charges of Bull. Korean Chem. Soc. **24**, 369 (2003).
- [110] A. K. Rappe, A. K. and W. A. Goddard III., J. Phys. Chem. **95**, 3358 (1991).
- [111] Available codes for stopping power calculations can be found in https://www-nds.iaea.org/stopping/stopping_prog.html
- [112] H. Paul and A. Schinner, Atomic Data and Nuclear Data Tables **85**, 377-452 (2003).
- [113] C. C. Montanari and J. E. Miraglia, Adv. Quantum Chem. **65**, 165 (2013).
- [114] C. C. Montanari, C. D. Archubi, D. M. Mitnik, and J. E. Miraglia, Phys. Rev. A **79**, 032903 (2009);
- [115] C.C. Montanari, D. M. Mitnik, and J. E. Miraglia, Rad. Eff. Defects Sol. **166**, 338 (2011).
- [116] M. Oswal, Sunil Kumar, Udai Singh, G. Singhe, K. P. Singh, D. Mehta, D. Mitnik, C. C. Montanari, and T.Nandi, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **416**, 110 (2018).
- [117] D. Roth, B. Bruckner, M. V. Moro, S. Gruber, D. Goebel, J. I. Juaristi, M. Alducin, R. Steinberger, J. Duchoslav, D. Primetzhofer, and P. Bauer, Phys. Rev. Lett. **118**, 103401 (2017).

- [118] A. Bar-Shalom, M. Klapisch, and J. Oreg, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **71**, 169 (2001).
- [119] G. Williams in http://xdb.lbl.gov/Section1/Sec_1-1.html
- [120] J. P. Desclaux, Atomic Data and Nuclear Data Tables **12**, 311 (1973)
- [121] W. S. M. Werner, K. Glantschnig, and C. Ambrosch-Draxl, J. Phys. Chem. Ref. Data **38** 1013-1092 (2009).
- [122] D. W. Lynch, C. G. Olson, and J. H. Weaver, Phys. Rev. B **11**, 3617 (1975).
- [123] D. Isaacson, *Compilation of rs values*, New York University Rep. No. 02698 (National Auxiliary Publication Service, NY 1975).
- [124] P. Romaniello, P. L. de Boeij, F. Carbone and D. van der Marel, Phys. Rev. B **73**, 075115 (2006).
- [125] C. C. Montanari and J. E. Miraglia, Phys. Rev. A **96**, 012707 (2017).
- [126] A. M. P. Mendez, C. C. Montanari, D. M. Mitnik, J. E. Miraglia, *to be published*.
- [127] W.K. Chu, J.W. Mayer, and M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry* (Academic Press, New York, 1978).
- [128] P. Sigmund, *Particle Penetration and Radiation Effects. General Aspects and Stopping of Swift Point Charges*. (Springer Series in Solid-State Sciences, Springer, Berlin, 2006), Vol. 151.
- [129] D. Schardt, T. Elsässer, D. Schulz-Ertner, Rev. Mod. Phys. **82**, 383-425 (2010).
- [130] P.K. Diwan, S. Kumar, Nucl. Instr. and Meth. B **359**, 78-84 (2015).
- [131] D. Moussa, S. Damache and S. Ouichaoui, Nucl. Instr. and Meth. B **268**, 1754-1758 (2010); **343**, 44-47 (2015).
- [132] S. Damache, S. Ouichaoui, A. Belhout, A. Medouni and I. Toumert, Nucl. Instr. and Meth. B **225**, 449-463 (2004).
- [133] E.I. Sirotinin, A.F. Tulinov, V.A. Khodyrev, V.N. Mizgulin, Nucl. Instr. and Meth. B **4**, 337-345 (1984).

- [134] I. Abril, M. Behar, R. Garcia Molina, R.C. Fadanelli, L.C.C.M. Nagamine, P.L. Grande, L. Schünemann, C.D. Denton, N.R. Arista, E.B. Saitovich, *Eur. Phys. J. D* **54**, 65-70 (2009).
- [135] M. Behar, R.C. Fadanelli, I. Abril, R. Garcia-Molina, C.D. Denton, L.C.C.M. Nagamine, N.R. Arista, *Phys. Rev. A* **80**, 062901 (2009).
- [136] D. Primetzhofer, *Nucl. Instr. and Meth. B* **320**, 100-103 (2014).
- [137] D. Roth, B. Bruckner, G. Undeutsch, V. Paneta, A. I. Mardare, C. L. McGahan, M. Dosmailov, J. I. Juaristi, M. Alducin, J.D. Pedarnig, R. F. Haglund, Jr., D. Primetzhofer, and P. Bauer *Phys. Rev. Lett.* **119**, 163401 (2017).
- [138] J.H. Choi, Y. Mao, J.P. Chang, *Mat. Sci. Eng. R* **72**, 97-136 (2011).
- [139] J. Robertson, R.M. Wallace, *Mat. Sci. Eng. R* **88**, 1-41 (2015).
- [140] Z.B. Alfassi, *Non-destructive elemental analysis* (Blackwell Publishing, Oxford, 2001).
- [141] J.R. Tesmer, M. Nastasi, J.C. Barbour, C.J. Maggiore and J.W. Mayer, *Handbook of Modern Ion Beam Material Analysis*. (Materials Research Society, Pittsburgh, 1995).
- [142] <https://www-nds.iaea.org/stopping/>.
- [143] C.C. Montanari, and P. Dimitriou, *Nucl. Instr. and Meth. B* **408**, 50-55 (2017).
- [144] D. Roth, B. Bruckner, M. V. Moro, S. Gruber, D. Goebel, J. I. Juaristi, M. Alducin, R. Steinberger, J. Duchoslav, D. Primetzhofer, and P. Bauer, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 103401 (2017).
- [145] C.C. Montanari and J.E. Miraglia in *Advances in Quantum Chemistry*, edited by D. Belkić, (Elsevier, Amsterdam, 2013), Vol 65, Chap. 7, pp. 165-201.
- [146] C.C. Montanari, and J.E. Miraglia, *Phys. Rev. A* **96**, 012707 (2017).
- [147] N.D. Mermin, *Phys. Rev. B* **1**, 2362 (1970).
- [148] A.M.P. Mendez, C.C. Montanari, D.M. Mitnik, *Nucl. Instrum. Meth. B* **460**, 114-118 (2019).
- [149] G. Schiwietz, P. L. Grande, *Nucl. Instrum. Meth. B* **175-177**, 125-131 (2001); CasP code, available from www.casp-program.org

- [150] G. Schiwietz and P. L. Grande, Nucl. Instr. and Meth. B **273**, 1-5 (2012); P.L. Grande and G. Schiwietz, Phys. Rev. A **58**, 3796 (1998).
- [151] A. Schinner, P. Sigmund, Nucl. Instrum. Meth. B **460**, 19 (2019); P.Sigmund, A. Schinner, Eur. Phys. J. D **12**, 425 (2000). DPASS code, available from <https://www.sdu.dk/en/DPASS/>
- [152] 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. Available from www.srim.org.
- [153] ICRU report 49, *Stopping Powers and Ranges for Protons and Alpha Particles*, International Commission on Radiation Units and Measurements (1993).
- [154] C.C. Montanari *et al.* DOI: 10.5281/zenodo.3678785
- [155] P.A. Miranda, A. Sepúlveda, J.R. Morales, T. Rodriguez, E. Burgos, H. Fernández, Nucl. Instr. and Meth. B **318**, 292-296 (2014).
- [156] Lebow Company. 5960 Mandarin Ave. Goleta CA, 93117, USA.
- [157] G. Sun, M. Döbelli, A.M. Müller, M. Stocker, M. Suter and L. Wacker, Nucl. Instr. and Meth. B **256**, 586-590 (2007).
- [158] J. Raisanen, U. Watjen, A.J.M. Plompen, F. Munnik, Nucl. Instr. and Meth. **B** 118, 1-6 (1996).
- [159] F. Schulz and J. Shchuchinzky, Nucl. Instr. and Meth. B **12**, 90-94 (1985).
- [160] A.B. Chilton, J.N. Cooper and J.C. Harris, Phys. Rev. **93**, 413-418 (1954).
- [161] M. Rajatora, K. Vakevainen, T. Ahlgre, E. Rauhala, J. Raisanen, K. Rakennus, Nucl. Instr. and Meth. B **119**, 457-462 (1996).
- [162] P. M. Echenique, R. M. Nieminen and R. H. Ritchie, Sol. State Comm. **37**, 779-781 (1981).
- [163] I. Nagy, A. Arnau, P. M. Echenique, and E. Zaremba, Phys. Rev. B **40**, 11983 (1989).
- [164] D. W. Lynch, C. G. Olson, and J. H. Weaver, Phys. Rev. B **11**, 3617-3624 (1975).

- [165] C. C. Montanari, J. E. Miraglia, and N. R. Arista, Phys. Rev. A **62**, 052902 (2000).
- [166] A.M.P. Mendez, C.C. Montanari, D.M. Mitnik, *Slater-type orbital expansion of neutral hafnium, numerical solution of the relativistic Dirac equation*, available soon in arXiv.org.
- [167] N. R. Badnell, Comput. Phys. Commun. **182**, 1528 (2011).
- [168] G. Williams in http://xdb.lbl.gov/Section1/Sec_1-1.html
- [169] C.C. Montanari, D.M. Mitnik, C.D. Archubi, and J.E. Miraglia, Phys. Rev. A **70**, 032903 (2009); Phys. Rev. A **80**, 012901 (2009).
- [170] J. Lindhard, M. Scharff, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk **27**, 1 (1953).
- [171] W. K. Chu, D. Powers, Rev. Lett. A **40**, 23 (1972).