



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORADO EN FÍSICA

**Emisión electrónica e intercambio de
carga en procesos de colisión de
iones con blancos moleculares de
interés biológico**

Lic. Nicolás Bachi

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2023

Lic. Nicolás Bachi

Emisión electrónica e intercambio de carga en procesos de colisión de iones con blancos moleculares de interés biológico

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Departamento de Física

INSTITUTO DE FÍSICA DEL SUR (IFISUR)

Av. L. N. Alem 1253

B8000CPB Bahía Blanca

Prefacio

La versión final digital de tesis presentada se entrega como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Física, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Física e Instituto de Física del Sur (IFISUR) durante el período comprendido entre el 5 de Septiembre 2017 y 8 de Junio de 2023, bajo la dirección de Dr. Sebastian Otranto, Profesor Titular del Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur e Investigador Independiente del CONICET.

Lic. Nicolás Bachi

Certifico que en la versión final digital de tesis presentada fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridas por los jurados.

Dr. Sebastian Otranto



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/...../....., mereciendo la calificación de(.....)

A mis padres y a mis hermanas

Agradecimientos

Quisiera agradecer al Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur y al Instituto de Física del Sur por abrirme sus puertas y brindarme una oportunidad para desarrollar mis tareas de docencia e investigación.

Al CONICET por haber proporcionado los medios económicos para la realización de este trabajo.

Al Profesor Sebastian Otranto por su dirección y constante acompañamiento en la elaboración de esta tesis. Y a su excelente grupo de trabajo, conformado por Daniel Cariatore, Emiliano Acebal y Sergio Martinez.

A la Profesora Michelina Pincelli por su admirable labor y hacer del trabajo docente un deleite.

A Maria Julia Jimenez y su familia por todo el cariño y apoyo brindado durante todos estos años.

A mis padres, Nano y Nicky, y a mis hermanas, Ale y Luly. Ustedes fueron los que me impulsaron durante todo este tiempo a alcanzar todas mis metas.

Resumen

Esta tesis doctoral refiere al estudio de colisiones inelásticas entre iones y blancos de interés biológico, en un rango intermedio y alto de energías de impacto.

Uno de los mayores desafíos del presente trabajo fue incorporar la correlación electrónica de manera explícita durante todo el proceso de colisión. Es por ello que la metodología elegida para realizar este estudio fue el Método de Trayectorias Clásicas Monte Carlo (CTMC), en la cuál es factible introducir de manera parcial la correlación electrón-electrón en sistemas multielectrónicos y, en consecuencia, determinar el papel que desempeña esta interacción en los procesos de remoción electrónica múltiple, tales como la ionización múltiple o la ionización con transferencia de carga.

Sin embargo, una de las mayores limitaciones que presenta un tratamiento clásico es la autoionización de manera espuria de un blanco multielectrónico por efecto de la correlación electrónica. Para evitar este problema, en una primera etapa, se han implementado extensiones del método CTMC en colisiones de iones sobre He, a fin de evaluar el desempeño de distintos potenciales estabilizadores propuestos en la literatura.

En función de la experiencia adquirida, se procedió a modelar colisiones de iones sobre moléculas de H₂O. Este modelo se destaca por el hecho de que considera los electrones de valencia, así como también su estructura de equilibrio durante todo el proceso de colisión. Los resultados obtenidos han permitido analizar el rol que desempeña el proceso de ionización múltiple en la producción electrónica, y han servido de base para modelar colisiones con sistemas de interés en hadronterapia, como puede ser el caso de la molécula de uracilo.

Las predicciones producidas por estos modelos para los procesos de ionización se han evaluado en términos de secciones eficaces a niveles total y diferencial

(tanto simple como doble) y se han contrastado con los datos experimentales y resultados teóricos reportados en la literatura.

Abstract

This work refers to the study of inelastic collisions between ions and biological targets, at an intermediate to high-impact energy range.

One of the greatest challenges of this work was to explicitly incorporate the interelectronic correlation throughout the collision process. Therefore, the methodology chosen to perform this study was the Classical Trajectory Monte Carlo method (CTMC), in which it is possible to partially introduce electron-electron correlation in multi-electronic systems and, consequently, determine the role that this interaction plays in multiple electron removal processes, such as multiple ionization or transfer ionization.

However, one of the greatest limitations of a classical treatment is the spurious autoionization of a multi-electronic target due to electronic correlation. To avoid this problem, in the first stage, extensions of the CTMC method have been implemented in ion-He collisions to evaluate the performance of different stabilizing potentials proposed in the literature.

Based on the acquired experience, ion-H₂O collisions were modeled. This model stands out because it considers valence electrons, as well as their equilibrium structure throughout the collision process. The obtained results have allowed us to analyze the role played by the multiple ionization processes in electronic production and have served as the basis for modeling collisions with systems of interest in hadrontherapy, such as the uracil molecule.

The predictions produced by these models of the ionization processes have been evaluated in terms of total and differential cross sections (simple and double) and they have been compared to experimental data and theoretical results reported in the literature.

Índice general

Prefacio	III
1 Introducción	1
1.1 Estructura de la tesis	5
2 Método de trayectorias clásicas Monte Carlo	7
2.1 CTMC para 3 cuerpos	9
2.1.1 Condiciones iniciales	11
2.1.2 Resolución de las ecuaciones de Hamilton	16
2.1.3 Clasificación de los procesos	17
2.2 Cálculos de sección eficaz	18
2.3 Región de validez del CTMC	19
3 Modelos clásicos de dos electrones activos	23
3.1 Descripción del blanco	26
3.1.1 Heisenberg core CTMC	26
3.1.2 Energy-Bounded CTMC	28
3.2 Dinámica y propiedades del blanco	29
3.3 Resultados	35
3.3.1 Colisiones de $H^+ + He$	35
3.3.2 Colisiones de C^{6+} y O^{8+} con átomos de He	38
3.4 Secciones eficaces simples diferenciales en procesos de ionización y captura	39
3.5 Doble ionización	43
3.6 Conclusiones	46
4 Ionización múltiple de H_2O por impacto de iones pesados	49
4.1 Ad-CTMC	51
4.1.1 Descripción del blanco molecular	51

4.1.2	Interacción proyectil con blanco molecular	54
4.1.3	Reconfiguración del blanco ionizado	54
4.2	Resultados	56
4.2.1	Sección eficaz simple diferencial	56
4.2.2	Distribución en parámetro de impacto y estado de carga del ion molecular en retroceso	59
4.2.3	Energía de los electrones secundarios	62
4.3	Conclusiones	67
5	Ionización de Uracilo por impacto de iones de C^{6+} con energías de MeV/u	69
5.1	Ad-CTMC	69
5.1.1	Descripción del blanco molecular	69
5.1.2	Dinámica del sistema de colisión	73
5.2	Resultados	76
5.2.1	Sección eficaz doble diferencial	76
5.2.2	Sección eficaz simple diferencial	81
5.2.3	Sección eficaz total	82
5.3	Conclusiones	84
6	Conclusiones generales	85
	Bibliografía	87
A	Unidades Atómicas	97
B	Método de integración Runge-Kutta-Gill	99
B.1	Métodos de Runge-Kutta	100
B.1.1	Nociones básicas	100
B.1.2	Métodos de Runge-Kutta de orden 2	101
B.1.3	Runge-Kutta de orden 4	103
B.1.4	Runge-Kutta-Gill de orden 4	104
B.2	Métodos adaptativos	104

Introducción

Los procesos de ionización y captura electrónica han sido objeto de estudio desde los inicios de la mecánica cuántica. Si bien este impulso inicial tuvo una gran componente teórica con los trabajos pioneros de Born, Oppenheimer y Bethe, entre 1926 y 1930, hubo que esperar hasta la década de los años 50, para poner bajo la lupa experimental las predicciones realizadas por éstos primeros modelos, dando un nuevo impulso al desarrollo conceptual de formalismos teóricos; esta vez, por las contribuciones de Bates y Massey. Actualmente, el estudio de procesos en colisiones entre partículas cargadas y/o fotones con blancos atómicos y moleculares reviste de interés tanto desde un punto de vista fundamental como tecnológico debido a su potencial relevancia en contextos tales como la radioterapia, la física de plasmas y astrofísica.

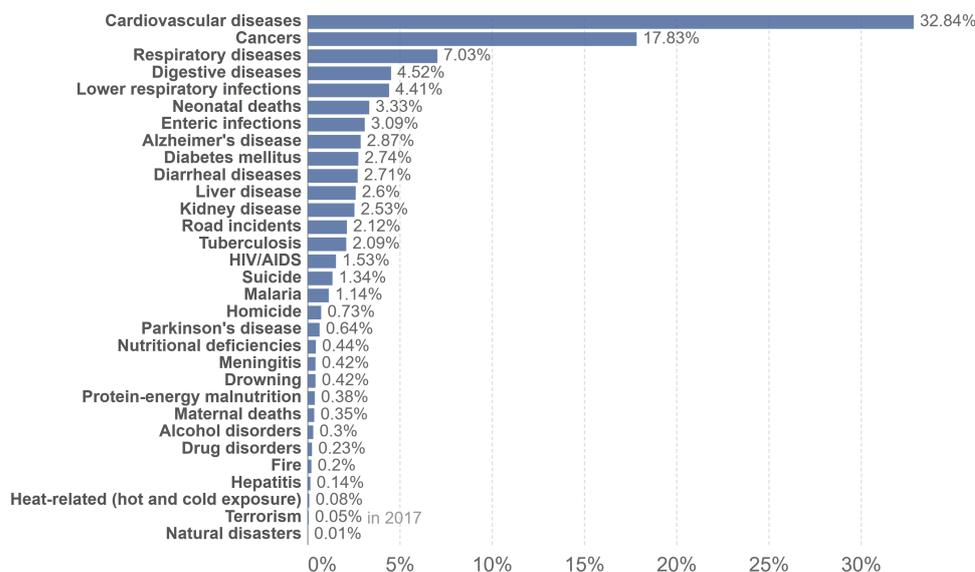
En particular, el uso de terapias por radiación ionizante fue creciendo en las últimas dos décadas como una herramienta alternativa y/o complementaria a las ya existentes, como son la quimioterapia y la cirugía. Este hecho surge de la necesidad de hacer frente a una de las afecciones más preocupantes a nivel mundial como es el cáncer. Se sabe que el número de casos diagnosticados por año a nivel mundial ronda los 15 millones y que las estadísticas indican que aproximadamente 1 de cada 6 muertes son debidas a dicha enfermedad, colocándose en segundo lugar como causa de muerte, solo superada por afecciones cardíacas (Naghavi y col., 2017)(Figura 1.1).

Algunos antecedentes del uso de este tipo de tratamiento son aquellas aplicadas en malformaciones arteriovenosas, tumores prostáticos, senos paranasales y de ojos, entre otros. Reportes de 1954 hasta 2004, mencionan que aproximadamente 39500 pacientes fueron tratados con haces de protones, otros ~2000 con iones de He-Si y, en una primera etapa, ~2000 con iones de C (Sisterson, 2005). También se realizaron ensayos con haces de iones de Ar y Si, que mostraron un buen control de los tumores a expensas de

Share of deaths by cause, World, 2019



Data refers to the specific cause of death, which is distinguished from risk factors for death, such as air pollution, diet and other lifestyle factors. This is shown by cause of death as the percentage of total deaths.



Source: IHME, Global Burden of Disease (2019)

OurWorldInData.org/causes-of-death • CC BY

Fig. 1.1.: Causas de muertes a nivel mundial en términos porcentuales. El cáncer se posiciona en segundo lugar como causa de muerte, solo superada por afecciones cardiovasculares.

producir daños colaterales no tolerables. Se ha utilizado Ne como ión pesado, buscando un compromiso entre efectividad biológica y efectos colaterales tolerables (G. Kraft y S. D. Kraft, 2009). En el caso de los iones de C se ha observado un buen desempeño en este último punto (Chu y col., 1993), y además, un crecimiento notable de las aplicaciones de esta técnica de radioterapia durante la última década (Ebner y Kamada, 2016). Por otro lado, en este mismo período, se han realizado pruebas con proyectiles de oxígeno sobre cultivos de células y se ha contrastado el desempeño de éstas con los protocolos de quimioterapia (Kramer, 2015).

En relación al número de instalaciones que emplean haces de iones de protones, partículas alfa o iones de carbono, se ha observado un crecimiento ininterrumpido en las últimas dos décadas (Nikjoo y col., 2006; Suit y col., 2010; Ebner, Tinganelli y col., 2017; Sokol y col., 2017; Solov'yov, 2017). Para el año 2022, se estima que la cantidad de instalaciones en operación se ha duplicado en comparación con las que estaban operativas en 2016. Asimismo, se tiene conocimiento de que actualmente hay 65 instalaciones en

construcción o en etapas de planificación a nivel mundial (Dosanjh, 2018; PTCOG, 2023). En particular, la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), en colaboración con el Instituto de Oncología Ángel H. Roffo, tiene a cargo la construcción y puesta en marcha del primer centro de protonterapia de Latinoamérica, el Centro Argentino de Protonterapia (CeArP), en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires (CNEA, 2023).

Desde un punto de vista fundamental, la radioterapia se basa en la deposición de energía sobre células tumorales a través de interacciones atómicas y nucleares. Uno de los mayores desafíos de esta práctica es desarrollar y mejorar las técnicas de irradiación con el fin de circunscribir la dosis entregada al volumen del tumor, minimizando o eliminando la radiación sobre tejidos sanos y órganos vecinos. Una de las mayores ventajas de la terapia por haces de iones es que permite que la dosis sea mínima al ingresar al paciente, incrementándose a medida que la partícula pierde su energía y se detiene, momento en el que entrega la totalidad de su energía en una región conocida como pico de Bragg (Surdutovich y Solov'yov, 2017).

Debido a la incerteza asociada a la posición exacta del pico de Bragg, existe el riesgo de irradiar de manera excesiva o insuficiente una célula tumoral y dañar tejido sano circundante. Es por ello que es altamente deseable contar con una planificación adecuada del tratamiento, la cual involucra simulaciones numéricas precisas del proceso de irradiación. Si bien la dosis suele calcularse sobre un volumen macroscópico, la simulación debe tener en cuenta los distintos procesos de colisión que cada ion del haz debe experimentar hasta llegar a su detención total. En consecuencia, la dosis para un determinado tratamiento se calcula como un efecto colectivo, teniendo en cuenta la historia de deposición de energía de todas las partículas que componen el haz (Liamsuwan y Nikjoo, 2013; Alcocer-Ávila y col., 2019). Una determinación precisa de la dosis se basa en una correcta descripción del medio y un conjunto de secciones eficaces precisas para los diferentes procesos de colisiones atómicas y moleculares.

Al presente, y dado que la dosis se mide como una cantidad macroscópica, no es del todo claro con que nivel de diferenciabilidad deben describirse dichos procesos de colisión para garantizar una correcta y detallada descripción del proceso de deposición de dosis. Sin embargo, queda claro que el contar con

secciones eficaces precisas disminuirá la incerteza en las simulaciones, lo cual se espera que sea relevante a nivel de microdosimetría.

Los modelos teóricos utilizados para calcular secciones eficaces para procesos de ionización e intercambio de carga incluyen diversas aproximaciones clásicas y semiclásicas, el método de trayectorias clásicas Monte Carlo, métodos cuánticos de onda distorsionada y parametrizaciones basadas en ajustes de datos experimentales. En este sentido, es interesante notar que la mayoría de los códigos de simulación de deposición de dosis utilizan como blanco a la molécula de agua en fase gaseosa. Las representaciones mayormente utilizadas para este blanco molecular se basan en descripciones centradas en el átomo de oxígeno con un electrón activo, ya sea bajo un potencial del tipo Coulombiano (carga asintótica o efectiva) o bien, con el agregado de un potencial de corto alcance para simular los cambios de apantallamiento que experimenta el electrón activo a distancias cortas del núcleo de oxígeno.

En lo que respecta al proceso de simple ionización de la molécula de H_2O , existen estudios realizados con modelos de un electrón activo en un enfoque cuántico de onda distorsionada, tales como Born-C3 y CDW-EIS. En éstos, el estado inicial se ha descrito mediante parametrizaciones provista por Moccia (Moccia, 1964) o por medio de expansiones en términos de orbitales atómicos. En contraste, el estado final de la colisión, en el cual el electrón emitido está en el continuo del proyectil y del ion H_2O^+ residual, suele modelarse en términos de funciones Coulombianas. Esto implica que el ion H_2O^+ se modela en el canal final como un átomo hidrogenoide de carga +1 o carga efectiva asociada a la energía de ligadura del orbital molecular bajo estudio. Cabe destacar que este tipo de modelado se ha utilizado recientemente para abordar blancos como bases de ADN y se considera el *estado del arte* debido al gran costo computacional que estos cálculos implican (Champion, 2010; Champion, Weck y col., 2012; Galassi y col., 2012; Agnihotri, Kasthurirangan, Nandi, Kumar, Champion y col., 2013; Agnihotri, Nandi y col., 2013; Itoh y col., 2013; Champion, Quinto y col., 2015; Bhattacharjee, Biswas y col., 2017; Bhattacharjee, Bagdia y col., 2018). Por el lado de las aproximaciones clásicas realizadas sobre bases de ADN se han utilizado diversos enfoques para estimar secciones eficaces de ionización por impacto de protones y/o partículas alfas (Abbas y col., 2008; L. Sarkadi, 2016). Hasta dónde se sabe el único trabajo que considera un tratamiento multielectrónico del proceso de

colisión fue introducido por Abbas y col. (2008); en este modelo los procesos de ionización múltiple se producen a medida que el proyectil se acerca a la región de colisión y los electrones superan la barrera de potencial producida por el proyectil y blanco.

En este trabajo se estudiarán teóricamente procesos de colisión de iones con blancos moleculares de interés biológico en un rango de energías de impacto del orden de las unidades de MeV/u. Se modelarán los sistemas de colisión mediante una extensión del método de trayectorias clásicas Monte Carlo. En particular se estudiará el rol de la ionización en función del proyectil utilizado y la energía de impacto, haciendo particular hincapié en la descripción de la geometría de las moléculas involucradas y su naturaleza multielectrónica. Adicionalmente se observará el peso que tienen los procesos de remoción electrónica múltiple en la ionización neta en función de la energía y ángulo de los electrones emitidos.

1.1. Estructura de la tesis

Capítulo 2

En este capítulo se introduce el método de trayectorias clásicas Monte Carlo (CTMC) y se detallan los pasos necesarios para su implementación en el estudio de colisiones de iones y átomos. Para ello se aborda el modelo de tres partículas puntuales: ión proyectil y blanco atómico conformado por núcleo y su electrón activo.

Capítulo 3

En este capítulo se abordan dos modelos clásicos para descripción del átomo de He en colisiones con partículas cargadas. Estos modelos se conocen en la literatura como *Heisenberg Core* y *Energy Bounded*, y se introducen como extensiones al método CTMC. El propósito de estas extensiones es evitar la autoionización espuria del átomo de He producida en un enfoque clásico mediante la incorporación de potenciales dependientes del momento relativo entre las partículas interactuantes. Se analizan las implicaciones físicas que tienen las diferentes elecciones de los parámetros involucrados así como también su influencia en las secciones eficaces de los procesos de ionización e

intercambio de carga del átomo de He por impacto de protones e iones de C^{6+} y O^{8+} . Además se analiza el papel que desempeñan la correlación electrón-electrón en los procesos de doble ionización por impacto de protones.

Capítulo 4

Se introduce una adaptación del Método de Trayectorias Clásicas Monte Carlo (CTMC) para colisiones de iones pesados y moléculas de agua. Este modelo tiene en cuenta de manera explícita los ocho electrones de valencia que componen la molécula así como también su estructura geométrica. Además, el modelo prevé una contracción electrónica del blanco durante la remoción de electrones producida por el impacto del ion incidente. Las secciones eficaces de ionización netas, ya sea a nivel total o simples diferenciales en energía y ángulo, se evalúan a la luz de los datos experimentales y teóricos reportados. Los resultados presentes destacan el papel que desempeña la ionización múltiple en la emisión de electrones, donde se encuentra que la mayoría de los electrones emitidos con energías superiores a ~ 50 eV surgen de estos procesos de remoción múltiple.

Capítulo 5

En este capítulo se evalúan las secciones eficaces de ionización total y diferencial de uracilo por impacto de proyectiles de ion C^{6+} mediante la extensión del método CTMC introducido en el capítulo anterior. Las secciones eficaces calculadas por dicho método se comparan con los resultados experimentales y teóricos reportados en el rango de energías de impacto del orden del MeV/u. Los resultados presentes muestran un buen acuerdo con los datos experimentales a diferentes niveles de diferenciabilidad. Además, se determinan explícitamente las contribuciones de remoción electrónica simple y múltiple a los procesos de ionización y se examina su predominio parcial en diferentes intervalos de energía y ángulos de emisión electrónica.

Método de trayectorias clásicas Monte Carlo

Existen numerosos métodos computacionales para la resolución de problemas físicos. En general, estos métodos ayudan a abordar y comprender propiedades de una amplia variedad de sistemas físicos que pueden haber sido previamente evaluados desde una perspectiva teórica o experimental, así como también a predecir resultados. Dentro de las diversas técnicas computacionales, el método de Monte Carlo merece su propio capítulo, ya que ha demostrado ser una herramienta muy valiosa no solo en el ámbito de la Física, sino también en otras disciplinas de las ciencias naturales, las matemáticas, la ingeniería e incluso en las ciencias sociales.

La idea del cálculo Monte Carlo es previa a la invención de la computadora, y se conocía con el antiguo nombre de muestreo estadístico (el término Monte Carlo fue introducido por Nicolas Metropolis en 1949). Al principio no fue diseñada para la resolver problemas de la Física sino que se ideó como un método para estimar integrales que no podían resolverse por otros medios. Un ejemplo clásico es el problema de la aguja de Buffon para la estimación de π (Krauth, 2006). Con el advenimiento de las máquinas mecánicas de cálculo y el desarrollo de métodos numéricos, la técnica experimentó un impulso notable a finales del siglo XIX y finalmente captó la atención de la comunidad de Física durante la Segunda Guerra Mundial. Fue en el Laboratorio Nacional de Los Alamos dónde se reunieron Metrópolis, Ulam y von Neumann para realizar cálculos numéricos sobre una de las primeras computadoras electrónicas, la famosa ENIAC. Los primeros resultados fueron un éxito rotundo y consistían en cálculos de la difusión de neutrones. Sin embargo, estos resultados no fueron publicados por considerarse clasificados. Aún así, estos autores y otros, incluyendo a Ulam y Frankel, aplicaron la nueva metodología a una variedad de problemas más comunes de la Física,

como el cálculo de las propiedades de un gas de esferas rígidas en dos y tres dimensiones y otros tanto trabajos que lograron llamar la atención mundial de la comunidad de Física (Metropolis y Ulam, 1949). Desde entonces las aplicaciones de esta técnica a problemas más complejos de la Física y diversas áreas de la ciencia, junto al crecimiento exponencial del poder de cómputo, no ha parado de crecer (Newman y Barkema, 1999).

El método de trayectorias clásicas Monte Carlo (CTMC) se originó en 1936 con Hirschfelder y col. (1936). En esta primera implementación se estudió la reacción de intercambio de carga entre hidrógeno y deuterio usando una calculadora mecánica. Las siguientes aplicaciones de esta técnica en el campo de las colisiones atómicas se encuentran en los trabajos Stabler (1964), donde se derivan expresiones analíticas para las secciones eficaces de ionización y excitación de átomos por el impacto de electrones. En la derivación de estas expresiones se utilizaron cálculos realizados con la aproximación del impulso clásico, es decir, considerando solo la interacción Coulombiana entre un electrón incidente y otro ligado. Otro antecedente es el trabajo de Gryziński (1965), donde presenta una teoría clásica de choques binarios para estudiar procesos de ionización y captura electrónica en colisiones de partículas livianas (electrones) y pesadas (protones y deuterones) con átomos y moléculas. Sin embargo, la aplicación del método CTMC que llamó definitivamente la atención de la comunidad de colisiones atómicas fue realizada por de Abrines y Percival hace casi 60 años (Abrines y Percival, 1966). En este trabajo se detalla la implementación de la técnica para el estudio de colisiones entre protones y átomos de hidrógeno en su estado fundamental. Siguiendo esta línea, Olson y Salop (1977) realizaron cálculos pioneros en colisiones de iones con átomos, logrando una mayor atención de la comunidad de científica. En este punto, la metodología proporcionaba una descripción de los procesos de colisión entre partículas cargadas y átomos con un electrón, es decir, procesos puros de tres cuerpos y también, una contrapartida a los procedimientos experimentales ya existentes. Rápidamente este trabajo fue seguido por otros que destacaron el potencial de la técnica en la descripción de sistemas de colisiones para un amplio rango de energías de impacto (Olson, Berkner y col., 1978; Olson, 1981; Phaneuf, 1983), especialmente donde los métodos cuánticos tenían cierta dificultad para su implementación, ya que sea porque no contaba suficiente poder de cómputo, o bien se requería de conjuntos de bases de gran tamaño.

En este capítulo se llevará a cabo la descripción del método CTMC para tres cuerpos. Para ello se muestra el paso a paso para su implementación. Finalmente, se discutirán las ventajas y limitaciones de este método, así como también su región de validez.

En general, a lo largo de esta tesis se utilizarán unidades atómicas, salvo que se indique otra cosa. Para la conversión de éstas unidades a Sistemas Internacional ver Apéndice A.

2.1. CTMC para 3 cuerpos

En términos generales, el método de Monte Carlo es un enfoque estadístico para calcular integrales utilizando posiciones aleatorias, llamadas muestras, cuya distribución se elige cuidadosamente. Las claves de este método son: (i) producción de estas muestras, (ii) su posterior procesamiento y evaluación estadística, (iii) y la obtención de buenos resultados con la menor cantidad de muestras posible (Krauth, 2006).

El método de trayectorias clásicas Monte Carlo (CTMC) se utiliza para estudiar el comportamiento de colisiones atómicas y moleculares. En estos sistemas, las partículas incidentes (iones o electrones) y átomos o moléculas interactúan por medio de choques elásticos o inelásticos, produciendo transferencia de energía y/o carga. En esta metodología se considera que las partículas obedecen las leyes de Newton durante la colisión, el sistema cuántico se representa por un modelo clásico y las secciones eficaces se calculan usando el método Monte Carlo. Para tal fin, es preciso generar un número estadísticamente significativo de trayectorias de las partículas que impactan con un átomo o molécula y de este modo estimar las secciones eficaces y valores medios de cantidades Físicas relevantes.

Básicamente, la implementación del CTMC consiste en

- i. Generación de las condiciones iniciales del sistema de colisión. En esta etapa se establece el estado inicial de la partícula incidente y el estado fundamental del blanco;

- ii. Resolución de las ecuaciones de movimiento. Se resuelven las ecuaciones de Hamilton del sistema con métodos de integración numérica, con el fin de determinar las trayectorias de las partículas en una colisión;
- iii. Clasificación de los procesos resultantes al finalizar la colisión. Una vez que los momentos de las partículas convergen, es decir, cuando los productos de la colisión no se perturban entre sí, se identifican los canales de reacción: ionización y captura.

Para ejemplificar los puntos anteriores se estudiará un sistema compuesto por un ion proyectil y un blanco tipo hidrogenoide, es decir, con una estructura similar al átomo de hidrógeno, compuesto por un núcleo con carga eléctrica positiva y un electrón orbitando a su alrededor. La Figura 2.1 muestra un esquema de dicho sistema. En este modelo las partículas interactúan entre sí por medio de un potencial Coulombiano. Luego, el Hamiltoniano clásico para este sistema de tres cuerpos es,

$$H = \frac{p_P^2}{2m_P} + \frac{p_T^2}{2m_T} + \frac{p_e^2}{2} + \frac{Z_P Z_T}{|\mathbf{r}_P - \mathbf{r}_T|} - \frac{Z_P}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_P|} - \frac{Z_T}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_T|}, \quad (2.1)$$

donde p_i es el momento de la partícula $i = P, T, e$ y los términos $Z_i Z_j / r_{ij}$, con $i \neq j$, representan la energía potencial entre pares de partículas. Los subíndices P, T y e representan al proyectil de masa m_P , al núcleo del blanco atómico de masa m_T y al electrón de masa $m_e = 1$ a.u. y carga eléctrica $-e = -1$ a.u.

A través de las ecuaciones de Hamilton,

$$\frac{d\mathbf{r}_j}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_j} \quad (2.2)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_j}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_j}, \quad i = P, T, e \quad (2.3)$$

se obtienen un conjunto de ecuaciones acopladas que describen la evolución temporal del sistema de colisión en el espacio de fases. Para resolver este conjunto y obtener la evolución de $\mathbf{r}_i(t)$ y $\mathbf{p}_i(t)$ es preciso establecer las condiciones iniciales del sistema.

2.1.1. Condiciones iniciales

En primer lugar, se define como eje z la dirección de incidencia, donde el origen de coordenadas se fija en la región de colisión (Figura 2.1). En este sistema de referencia, el proyectil se ubica en una posición \mathbf{r}_P lo más alejada posible de tal forma que no perturbe el blanco y cuyas coordenadas son $(b \cos \phi_P, b \sin \phi_P, z_P)$; siendo b el parámetro de impacto, ϕ_P el ángulo azimutal y z_P la componente a lo largo del eje de incidencia. El valor de b se elige aleatoriamente a partir de una distribución uniforme en b^2 con cota superior b_{\max}^2 y de la misma manera se establece ϕ_P en un intervalo $[0, 2\pi]$, esto es,

$$0 \leq b^2 \leq b_{\max}^2, \quad 0 \leq \phi_P \leq 2\pi. \quad (2.4)$$

El valor de b_{\max} se debe determinar para cada energía de impacto, observando que la probabilidad de ionización o intercambio de carga sea despreciable para valores mayores que esa cota. Para entender la razón por la cual se eligió dicha distribución en el parámetro de impacto, es necesario analizar las características de dos distribuciones uniformes en b^2 y b del proyectil incidente, las cuales se muestran en la Figura 2.2. En la primera distribución (Figura 2.2.a), se puede apreciar que los puntos se encuentran distribuidos

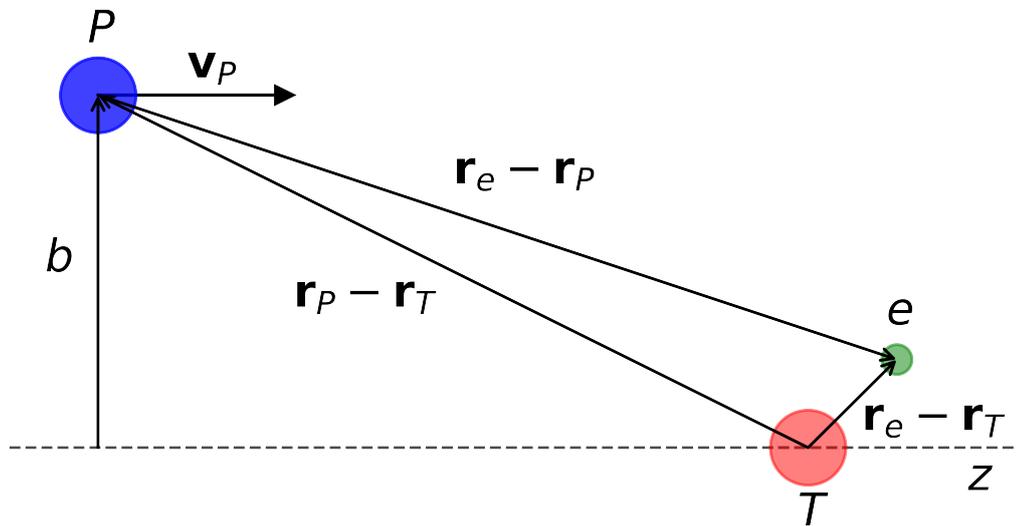


Fig. 2.1.: Esquema de un sistema de colisiones de 3 cuerpos conformado por un proyectil incidente (P) y un blanco atómico compuesto por su núcleo (T) y un electrón e .

de forma uniforme y aleatoria dentro de un disco de radio b_{\max} . En contraposición, en el segundo caso, se observa que existe una elevada concentración de puntos en el centro de un disco de características similares. Este hecho se visualiza con mayor claridad en los histogramas correspondientes de la Figura 2.2.c. En este sentido, la distribución escogida permite obtener una cobertura uniforme del área de impacto, representando así un haz uniforme.

El momento del proyectil se define en la dirección de incidencia, de modo que $\mathbf{p}_P = (0, 0, m_P v_P)$, donde v_P es la velocidad del proyectil y, que en términos de la energía de impacto por unidad de masa atómica (E_P), es igual a,

$$v_P = \sqrt{\frac{E_P \text{ (keV/u)}}{25}}. \quad (2.5)$$

El factor de la ecuación (2.5) surge de considerar que una unidad atómica de energía es $1 \text{ a.u.} = 27.2116 \times 10^{-3} \text{ keV}$ y que una unidad de masa atómica es $1 \text{ u} = 1836 \text{ a.u.}$ Con las expresiones (2.4) y (2.5) se pueden definir las

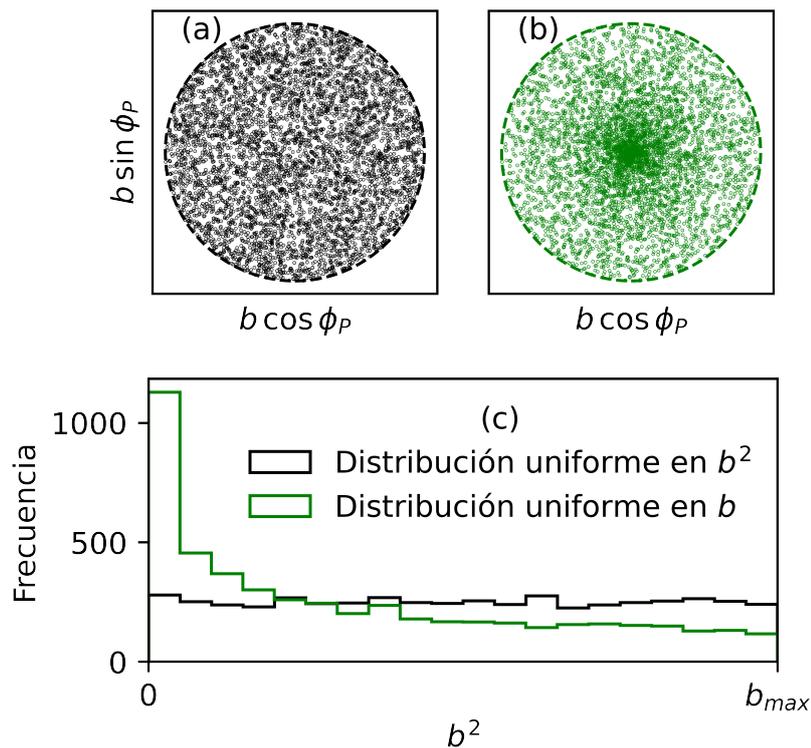


Fig. 2.2.: Distribuciones del parámetro de impacto b del proyectil incidente. (a) Distribución uniforme en b^2 , (b) en b . (c) Histogramas de ambas distribuciones.

condiciones iniciales de posición y momento del proyectil.

En lo que respecta al estado inicial del electrón en el blanco se sigue el procedimiento empleado por Abrines y Percival (1966) y extendido para potenciales no Coulombianos por Reinhold y Falcón (1986). En éste procedimiento se obtienen la posición y el momento del electrón por medio de la distribución microcanónica, que en el espacio de fases se expresa por,

$$\rho_{E_0}(\mathbf{r}_e, \mathbf{p}_e) = k\delta(E_0 - p_e^2/2\mu - V(r_e)), \quad (2.6)$$

donde k es una constante de normalización, E_0 es el potencial de ionización del blanco, $\mu = m_T/(1 + m_T)$ es la masa reducida del subsistema núcleo-electrón y $V(r_e)$ es el potencial al que se encuentra sometido el electrón en dicho subsistema; en este caso un potencial Coulombiano. Los valores de posición del electrón deben verificar que

$$E_0 - V(r_e) = p_e^2/2\mu > 0. \quad (2.7)$$

En consecuencia, estos valores de r_e están confinados en un intervalo $0 < r_e < r_0$, donde r_0 es la raíz de la ecuación $E_0 - V(r_e) = 0$. En el caso de un átomo hidrogenoide, $r_0 = Z_T/E_0$, y se conoce como *punto de retorno clásico*. La integración de Ec. (2.6) con respecto a la posición del electrón o su momento conducen a las ecuaciones (2.8) y (2.9), respectivamente. Esto es,

$$\rho(r_e, E_0) = \frac{16r_e^2}{\pi r_0^3} \sqrt{\frac{r_0}{r_e} - 1}, \quad (2.8)$$

y

$$\rho(p_e, E_0) = \frac{32p_e^2}{\pi p_0^3} \frac{1}{(1 + p_e^2/p_0^2)^4}. \quad (2.9)$$

donde $p_0 = \sqrt{2\mu E_0}$. Nótese que la distribución radial presenta una cota máxima para los valores que puede tomar la variable r_e , esto es, r_0 .

Por otra parte, en la Ec. (2.6) se observa que los valores de posición y momento se encuentran vinculados por la conservación de la energía. Para poder generar las condiciones iniciales del electrón a través de variables independientes y uniformemente distribuidas se puede realizar el siguiente cambio de variables,

$$(\mathbf{r}_e, \mathbf{p}_e) \rightarrow (E, w, \nu_r, \nu_p, \phi_r, \phi_p). \quad (2.10)$$

Donde w se define por la expresión,

$$w(r_e) = \int_0^{r_e} dr \mu r^2 \{2\mu [E_0 - V(r)]\}^{1/2}, \quad (2.11)$$

cuyo valores mínimo y máximo son $w(0) = 0$ y $w(r_0) = w_0$, respectivamente. Mientras que el resto de las variables se definen por medio del conjunto de Ecs. (2.12),

$$\begin{aligned} x_e &= r_e(1 - \nu_r^2)^{1/2} \cos \phi_r, \\ y_e &= r_e(1 - \nu_r^2)^{1/2} \sin \phi_r, \\ z_e &= r_e \nu_r, \\ p_{ex} &= \{2\mu [E_0 - V(r_e)]\}^{1/2} (1 - \nu_p^2)^{1/2} \cos \phi_p, \\ p_{ey} &= \{2\mu [E_0 - V(r_e)]\}^{1/2} (1 - \nu_p^2)^{1/2} \sin \phi_p, \\ p_{ez} &= \{2\mu [E_0 - V(r_e)]\}^{1/2} \nu_p, \end{aligned} \quad (2.12)$$

Estas transformaciones conducen a una distribución microcanónica de la forma,

$$\rho_{E_0}(E, w, \nu_r, \nu_p, \phi_r, \phi_p) = k\delta(E - E_0) \quad (2.13)$$

cuya forma funcional es independiente de las variables $(w, \nu_r, \nu_p, \phi_r, \phi_p)$. En consecuencia, una condición inicial para el electrón se puede generar por medio de la selección aleatoria es éstas variables en los siguientes intervalos,

$$\begin{aligned} 0 \leq w \leq w_0, \quad 0 \leq \phi_r \leq 2\pi, \quad 0 \leq \phi_p \leq 2\pi, \\ -1 \leq \nu_r \leq 1, \quad -1 \leq \nu_p \leq 1. \end{aligned} \quad (2.14)$$

En concreto, los pasos para determinar el estado inicial del electrón son: (i) seleccionar de manera aleatoria el valor de w tal que $0 \leq w \leq w(r_0)$ y mediante la función inversa de $w(r)$, obtener r y en consecuencia p . (ii) A continuación, seleccionar aleatoriamente los valores de ν_i y ϕ_i , $i = r, p$, en el intervalo $[-1, 1]$ y $[0, 2\pi]$, respectivamente. (iii) Y finalmente, mediante las Ecs. (2.12) determinar $(\mathbf{r}_e, \mathbf{p}_e)$. Luego de definidas las condiciones iniciales para cada partícula se procede a resolver las Ecs. de Hamilton (2.2) del sistema de colisión.

En la Figura 2.3 se presentan los resultados correspondientes al punto (i) del procedimiento, para el caso específico del átomo de hidrógeno en su estado fundamental. En este caso, se seleccionaron valores de w a partir

de una distribución uniforme, lo que permitió obtener un histograma para los valores de r , tal como se muestra en la Figura 2.3.b. Es importante destacar que esta distribución se encuentra modulada por la gráfica de la Ec. (2.8). De manera significativa, se observa que la distribución obtenida presenta una cota máxima para los valores de r_e y es igual a $r_0 = 2$ a.u. para el caso específico del átomo de hidrógeno en su estado fundamental. Además, es interesante señalar que esta distribución difiere notablemente de la predicción cuántica, la cual no presenta una cota máxima para la distancia radial electrónica. Y también que los valores más probables de ambas distribuciones radiales no coinciden. Por otro lado, el procedimiento microcanónico utilizado en este ejemplo conduce a un perfil del momento electrónico que es idéntico a la distribución cuántica del estado H(1s), tal como se muestra en la Figura 2.3.c.

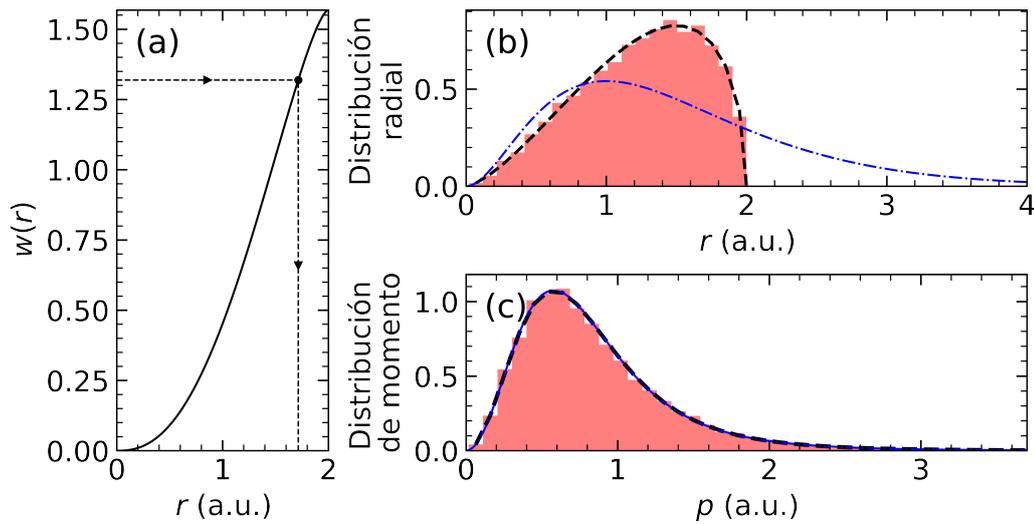


Fig. 2.3.: (a) Función $w(r)$ para el estado fundamental del átomo de H y sus respectivos (b) histogramas para de los valores radiales y (c) de momento. Los histogramas se comparan con las Ecs. (2.8) y (2.9) (líneas de trazos) y con sus respectivas distribuciones cuánticas (líneas de punto y trazo).

2.1.2. Resolución de las ecuaciones de Hamilton

Las ecuaciones de movimiento del sistema de colisión se determinan resolviendo el conjunto de ecuaciones diferenciales,

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_j}{dt} &= \frac{\mathbf{p}_j}{m_j} \\ \frac{d\mathbf{p}_j}{dt} &= -\sum_{i \neq j} \nabla_{\mathbf{r}_j} V(r_{ij}) \quad i, j = \text{P, T, e.} \end{aligned} \quad (2.15)$$

La integración se realiza mediante el método de Runge-Kutta-Gill de orden 4 con paso temporal adaptativo (ver Apéndice B). Esta última característica del algoritmo permite optimizar el tiempo de cálculo y adaptar el paso de acuerdo al valor del error local que se requiera.

Con el objeto de mostrar algunos de los procesos generados mediante la implementación del CTMC, se muestran en las Figuras 2.4 y 2.5 las trayectorias de las partículas en colisiones entre protón e hidrógeno en su estado fundamental que dan lugar a eventos de captura e ionización, respectivamente. En ambos casos, se seleccionó una energía de impacto de 100 keV.

En la Figura 2.4.a se muestra la distancia radial de cada una de las partículas con respecto al origen del sistema de colisión en función de la coordenada

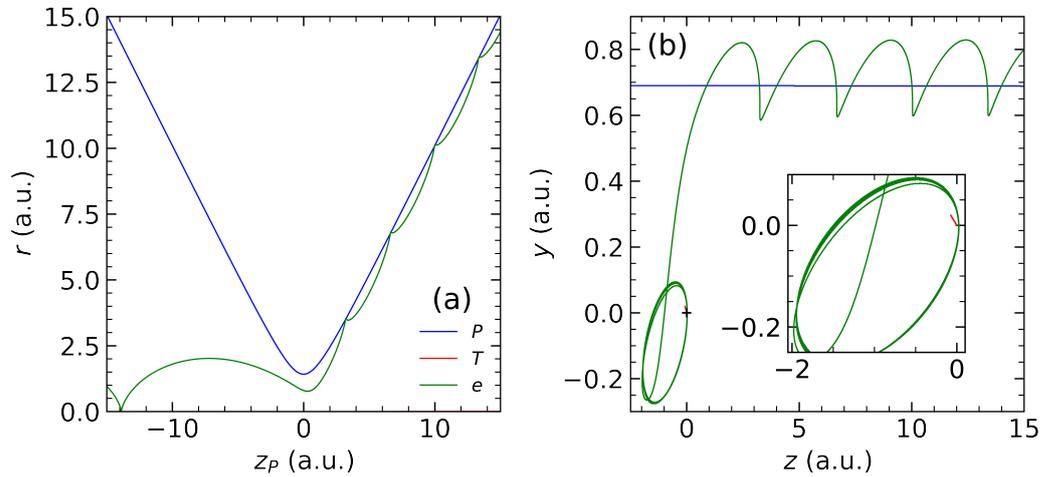


Fig. 2.4.: (a) Distancias radiales del proyectil (P), núcleo (T) y electrón del blanco atómico (e) en función de la coordenada z_P del proyectil. (b) Coordenadas y vs z de cada una de las partículas del sistema de colisión para un evento de captura electrónica en una colisión de 100 keV $p + H$.

z_P del proyectil (dirección de incidencia). Se puede observar que la distancia radial del electrón oscila inicialmente entre valores máximos y mínimos correspondientes al apogeo y perigeo de su órbita alrededor del núcleo del blanco. Una vez que el proyectil alcanza la región de colisión, se produce el intercambio de carga y el núcleo del blanco residual adquiere un momento de retroceso, mientras que el electrón es arrastrado por el protón incidente. El retroceso del blanco residual y la órbita inicial del electrón se pueden ver con mayor detalle en el recuadro de la Figura 2.4.b, donde se presentan las coordenadas y vs z de cada una de las partículas del sistema.

Por otro lado, en la Figura 2.5 se presentan las trayectorias correspondientes a un proceso de ionización, donde se observa que el electrón escapa de la influencia del núcleo atómico una vez que el proyectil alcanza la región de colisión y luego continúa su trayectoria libremente.

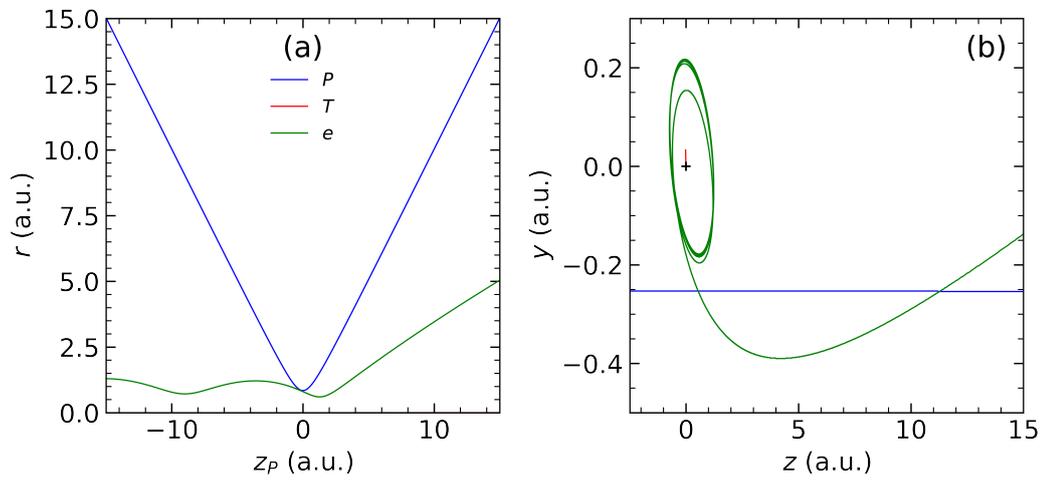


Fig. 2.5.: Idem a la Figura 2.4 para un proceso de ionización para 100 keV $p + H$.

2.1.3. Clasificación de los procesos

Dado que el método CTMC describe las posiciones y momentos, \mathbf{r} y \mathbf{p} , de cada una de las partículas involucradas en la colisión, es posible hallar la energía del electrón con respecto al blanco y al proyectil. Esta energía se expresa mediante la ecuación,

$$E_{ie} = \frac{p_{ie}^2}{2\mu_{ie}} + V(r_{ie}) \quad (i = P, T), \quad (2.16)$$

donde μ_{ie} y p_{ie} hacen referencia a la masa reducida y momento del electrón con respecto al proyectil o núcleo del blanco atómico, respectivamente. A partir de estas expresiones se pueden identificar diferentes canales de reacción. En concreto, si

$$\begin{aligned}
 E_{Pe} > 0 \text{ y } E_{Te} < 0 &\rightarrow \text{Electrón permanece ligado al blanco} \\
 E_{Pe} > 0 \text{ y } E_{Te} > 0 &\rightarrow \text{Ionización} \\
 E_{Pe} < 0 \text{ y } E_{Te} > 0 &\rightarrow \text{Captura electrónica}
 \end{aligned}
 \tag{2.17}$$

2.2. Cálculos de sección eficaz

Para el cálculo de secciones eficaces de una determinada reacción mediante el método CTMC, se requieren de una gran colección de colisiones. Sea $N_R(b_i)$ el número de eventos de una reacción particular R cuando el parámetro de impacto b_i está en el intervalo $[b_i - \delta b, b_i + \delta b]$, se define como probabilidad de dicha reacción al cociente

$$P_R(b_i) = \frac{N_R(b_i)}{N_{\text{tot}}(b_i)} \tag{2.18}$$

$N_{\text{tot}}(b_i)$ es el número total de trayectorias evaluadas dentro de del intervalo $[b_i - \delta b, b_i + \delta b]$. Entonces la Sección Eficaz Total (SET) con radio b_{max} para la reacción R resulta de calcular

$$\sigma_R = 2\pi \int_0^{b_{\text{max}}} db b P_R(b). \tag{2.19}$$

La desviación estándar puede ser estimada por un método estadístico usual, esto es

$$\Delta\sigma_R = \sigma_R \left(\frac{N_{\text{tot}} - N_R}{N_{\text{tot}} N_R} \right)^{1/2} \tag{2.20}$$

Si se desea obtener una sección eficaz diferencial en términos de la energía del electrón emitido o su ángulo de emisión se debe aumentar considerablemente

el número de trayectorias evaluadas en relación a las necesarias para calcular una SET. En tales casos, estas se determinan mediante las expresiones,

$$\frac{d\sigma_R}{d\varepsilon} = \frac{N_R(\varepsilon)}{N_{\text{tot}}} \frac{1}{\Delta\varepsilon} \pi b_{\text{max}}^2 \quad (2.21)$$

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega} = \frac{N_R(\Omega)}{N_{\text{tot}}} \frac{1}{\Delta\Omega} \pi b_{\text{max}}^2 \quad (2.22)$$

$$\frac{d^2\sigma_R}{d\varepsilon d\Omega} = \frac{N_R(\varepsilon, \Omega)}{N_{\text{tot}}} \frac{1}{\Delta\varepsilon} \frac{1}{\Delta\Omega} \pi b_{\text{max}}^2. \quad (2.23)$$

donde ε es la energía y Ω el ángulo sólido del electrón emitido, respectivamente, y $N_R(\Omega)$ y $N_R(\varepsilon)$ son los números de electrones en los intervalos $[\Omega - \Delta\Omega/2, \Omega + \Delta\Omega/2]$ y $[\varepsilon - \Delta\varepsilon/2, \varepsilon + \Delta\varepsilon/2]$, respectivamente. Las Ecs. (2.21) y (2.22) corresponden al cálculo de Sección Eficaz Simple Diferencial (SESD) ya sea en términos de la energía o ángulo del electrón emitido, respectivamente, mientras que la última Ec. al cálculo de la Sección Eficaz Doble Diferencial (SEDD).

2.3. Región de validez del CTMC

En términos generales, los enfoques clásicos son apropiados cuando la dimensión característica de la órbita electrónica es mayor que la longitud de onda de De Broglie asociada con el movimiento relativo del sistema de colisión (Inokuti, 1971). Para el caso de una colisión entre un ion proyectil y un electrón en la primera órbita de Bohr del átomo de H, se debe cumplir el criterio de Bohr (Sigmund, 2004; Sigmund y Schinner, 2020),

$$\kappa = 2Z_P \frac{v_0}{v_P} > 1. \quad (2.24)$$

Donde $v_0 = 1$ a.u. es la velocidad del electrón en el estado de fundamental del átomo de H. A partir de la Ec. (2.5), es posible reescribir la desigualdad anterior en términos de la energía de impacto por unidad de masa atómica, E_P , de la siguiente manera,

$$E_P < Z_P^2 \times 100 \text{ keV/u} \quad (2.25)$$

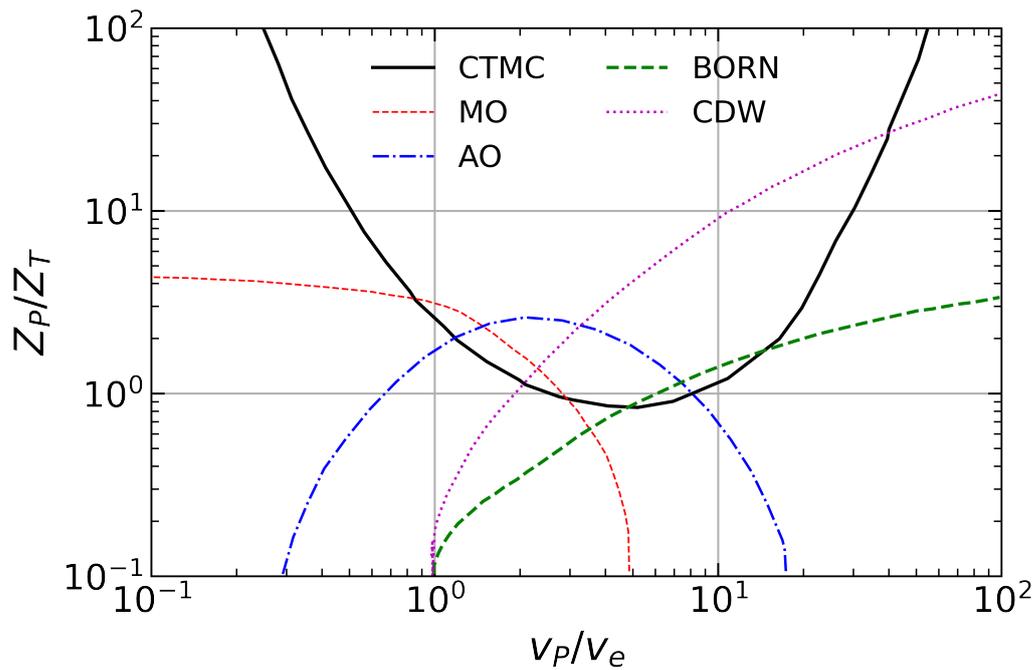


Fig. 2.6.: Regiones de validez aproximadas de diferente modelos teóricos. Se muestra la relación entre las cargas del proyectil y blanco, Z_P/Z_T , como función de la razón entre la velocidad de impacto y la velocidad orbital del electrón v_e . Los métodos teóricos son: close coupling de orbitales atómicos (AO) y orbitales moleculares (MO), trayectorias clásicas Monte Carlo (CTMC), primera aproximación de Born (FBA) y ondas distorsionadas (CDW). (Adaptada de la Ref. Olson (2006))

Por tanto, se espera que en el régimen de velocidades intermedias, los métodos clásicos proporcionen resultados aceptables. De hecho, se ha demostrado que el método CTMC es eficaz en éste régimen, especialmente en la descripción de la dinámica de colisión entre partículas pesadas y electrones.

Ahora si se tiene en cuenta la velocidad inicial del electrón, v_e , así como las cargas del proyectil y blanco involucrados en una colisión, se puede generalizar las regiones de aplicación de diferentes modelos de cálculos como se muestra en la Figura 2.6 (Olson, 2006). Los métodos *close coupling* de orbitales atómicos (AO, *atomic orbital*) y orbitales moleculares (MO, *molecular orbital*) emplean expansiones en bases de funciones que son efectivas hasta que la que la ionización comienza a mediar significativamente la colisión. Para estos procesos se debe incorporar estados del continuo que abarquen todas las energías y ángulos de los electrones emitidos, lo cual resulta muy costoso en términos computacionales. En consecuencia, estos métodos están

limitados a la relación de carga $Z_P/Z_T < 10$, ya que por encima de este valor el número de funciones en el conjunto base crece notablemente.

En lo que respecta al método CTMC, su alcance es limitado en el régimen de bajas velocidades debido a la ausencia de efectos moleculares. No obstante, su aplicación es posible en el caso de proyectiles altamente cargados, en los que los electrones pueden ser capturados en estados de Rydberg altos. Estos estados se pueden describir adecuadamente por métodos clásicos.

Asimismo, en el régimen de altas velocidades, donde los métodos perturbativos, como la primera aproximación de Born (FBA, *First Born Approximation*) y el método de ondas distorsionadas (CDW, *Continuum Distorted Wave*) muestran un mejor desempeño, la implementación del CTMC no es aplicable, quedando circunscrito a sistemas de colisiones fuertemente acoplados.

En muchos sentidos, es sorprendente que un modelo clásico pueda tener éxito en problemas de naturaleza cuántica, especialmente porque la distribución radial clásica en el átomo de H se describe de manera inadecuada. Sin embargo, la distribución de momento clásica de este sistema es exactamente equivalente a la cuántica. En consecuencia, se pueden esperar resultados razonables del método CTMC para los procesos de capturas, ya que se encuentran determinados principalmente por la coincidencia entre la velocidad entre el proyectil y el electrón.

Por otra parte, en esta metodología se preserva la conservación de flujo, la energía y el momento. Adicionalmente, en el caso de un sistema de tres cuerpos, el método no necesita realizar aproximaciones entre las interacciones de las partículas.

Se ha demostrado que existen una correspondencia entre los resultados clásicos y cuánticos en procesos de ionización de átomos por impacto de iones rápidos (Reinhold, Melles y col., 1993). Esta correspondencia se encuentra en procesos donde existe una gran transferencia de momento, no obstante, los procesos de ionización de baja transferencia no son posibles clásicamente. Se sabe que el método CTMC falla en las descripciones de reacciones con parámetros de impacto grandes.

Es importante destacar que el método CTMC no está restringido a sistemas de un solo electrón activo y puede ser fácilmente extendido, desde el punto de vista operativo, a sistemas más complejos que involucran electrones tanto en el proyectil como en el blanco. Con lo cual se podrían estudiar reacciones

de captura electrónica e ionización múltiple. La introducción de potenciales más generales entre los electrones y núcleos de átomos o moléculas proporcionaría un camino para tal fin y también permitiría inferir el papel que juega la correlación electrón-electrón en estas reacciones. Sin embargo, se necesita realizar un mayor trabajo para determinar los beneficios y las limitaciones del uso de este tipo de modelos. En el próximo capítulo se explorarán algunas de estas propuestas presentes en la literatura para el estudio de blancos multielectrónicos.

Modelos clásicos de dos electrones activos

Después del éxito que tuvo el método CTMC en los estudios de colisiones entre iones y átomos de un electrón activo, el siguiente paso natural fue describir colisiones de iones con átomos de He como primera etapa en el abordaje de blancos multielectrónicos más complejos. Sin embargo, a diferencia de las predicciones cuánticas, el átomo de He es inestable en un enfoque clásico y se autoioniza sin la necesidad de un agente externo. Para sortear este problema, se diseñaron diferentes estrategias: (i) el modelo atómico de Bohr (McKenzie y Olson, 1987); (ii) modelos donde se ignora la interacción electrón-electrón (Cohen, 1987; Wetmore y Olson, 1988); y el modelo de propagación *backward-forward* propuesto por Geyer y Rost (Geyer y Rost, 2003; Geyer, 2004).

En el modelo de Bohr del átomo de He, el blanco permanece estable siempre y cuando interactúe por un período muy breve de tiempo con el proyectil. En consecuencia, este modelo sólo es aplicable en colisiones rápidas. Por otro lado, los modelos que no consideran la interacción electrón-electrón, útiles en la descripción de procesos de remoción electrónica múltiple en los que el proyectil interactúa de manera secuencial con los electrones blanco, fallan en la descripción de los mecanismos de emisión electrónica que dependen de la interacción entre electrones. En relación al esquema propuesto por Geyer y Rost, es importante destacar que el sistema evoluciona en dos etapas bien definidas. En primer lugar, se produce una propagación inicial hacia atrás en el tiempo, lo cual permite la autoionización del blanco a través de la interacción e-e, sin considerar la interacción entre el proyectil y el blanco. En segundo lugar, se enciende la interacción proyectil-blanco y, en esta etapa, el sistema completo evoluciona hacia adelante en el tiempo, deshaciendo la autoionización previa. De esta manera, en $t = 0$, se espera que el proyectil encuentre el blanco en un estado muy similar al inicial. Sin embargo, es

importante señalar que hasta el momento, este modelo no ha sido evaluado en colisiones que involucren proyectiles altamente cargados, ni tampoco se ha comprobado su validez en bajas energías de impacto.

Existen algunas extensiones del método CTMC para blanco moleculares que consideran la interacción electrón-electrón. Uno de estos métodos fue desarrollado por Abbas y col. (2008), quienes determinaron secciones eficaces de ionización simple y doble de moléculas biológicas (agua, citosina y guanina) por impacto de protones y partículas α con energías intermedias. En este modelo el CTMC se combina con el modelo de sobre barrera clásica (COB, classical over-barrier), considerando inicialmente a los electrones del blanco como partículas virtuales que se involucran en la colisión solo cuando sus energías superan la barrera de la energía potencial producida por el proyectil incidente y el blanco molecular. Una vez que se crean los electrones secundarios, se tienen en cuenta todas las interacciones entre partículas para los pasos siguientes de la simulación. En este trabajo, los blancos moleculares se reducen a un solo centro y la interacción electrón-electrón sólo se considerada una vez que se verifica el criterio clásico de sobre barrera. Otro antecedente relacionado es el de Wood y Olson (1999), en el cual extendieron el método CTMC al estudio de la doble remoción electrónica y fragmentación de la molécula de H_2 por iones altamente cargados. En esta propuesta, cada electrón interactúa solo con su núcleo atómico y la interacción electrón-electrón se desprecia en la primera etapa de la simulación. Sólo cuando un electrón adquiere una energía positiva con respecto a su núcleo atómico, se consideran las interacciones entre esta partícula y el otro núcleo atómico y la repulsión electrón-electrón. Cabe mencionar que estas interacciones se encienden suavemente mediante una función sigmoide. Asimismo, Alessi y col. (2012), en base a ésta implementación, estudiaron los procesos de captura electrónica a estados selectivos en colisiones de iones de He^+ con moléculas de H_2 en el rango de energías de impacto intermedias. Al igual que antes, en estos trabajos la repulsión entre electrones solo se considera de manera parcial.

Las estrategias que se evalúan en este capítulo son completamente diferentes a las mencionadas previamente, en el sentido de que la interacción entre los electrones se considera a todo tiempo. Una de estas metodologías fue introducida por Kirschbaum y Wilets (1980) y consiste en agregar potenciales dependientes de los momentos al Hamiltoniano del átomo de He. Estos

términos tienen como propósito evitar que los electrones del blanco alcancen las regiones del espacio de fase prohibidas por la mecánica cuántica y, de este modo, lograr la estabilidad del blanco. Este modelo, conocido como modelo de Heisenberg core (HC-CTMC), ha sido utilizado durante las tres últimas décadas por varios autores, en cuyos trabajos emplearon diferentes criterios para la parametrización de estos potenciales (Zajfman y Maor, 1986; Cohen, 1996; Beck y Wilets, 1997; Morita y col., 2002). La segunda estrategia que se evalúa aquí es la propuesta de Cohen (1996) y consiste en imponer una restricción en la energía de un electrón mediante la incorporación de un potencial dependiente del momento, de modo que dicho electrón no logre alcanzar el núcleo de He. Este enfoque se conoce como Energy Bounded (EB-CTMC).

En los últimos años, ha habido un renovado interés en los modelos clásicos de dos electrones activos en átomos multielectrónicos. Se han evaluado espectros de doble emisión electrónica mediante pulsos láser utilizando potenciales de núcleo blando (*soft-core*) (Ho y col., 2005; Haan y col., 2006). Por otro parte, en estudios de láser-argón, se ha utilizado la metodología HC-CTMC para determinar el papel de la correlación electrón-electrón en los procesos de doble ionización (Zhou, Huang y col., 2012; Peters y col., 2022). Las evaluaciones realizadas por Sarkadi (Sarkadi, 2020, 2021) sobre las capacidades de ambos modelos, de núcleo blando y HC-CTMC, en procesos de doble ionización de átomos He y Ar por pulsos láser son otros ejemplos de estas aplicaciones.

En este capítulo se revisan los modelos de HC-CTMC y EB-CTMC y se estudian la sensibilidad de estos métodos a las parametrizaciones de los potenciales dependientes del momento, así como también, sus implicaciones físicas en las propiedades del blanco y en los procesos de colisión por impacto de protones y iones de C^{6+} y O^{8+} . Además se analiza el papel que desempeña la correlación electrón-electrón en los procesos de doble ionización por impacto de protones.

3.1. Descripción del blanco

3.1.1. Heisenberg core CTMC

En este modelo el Hamiltoniano del sistema está dado por,

$$H_{\text{HC}} = H_0 + \sum_{i=1,2} V_{\text{HC}}(r_i, p_i). \quad (3.1)$$

Donde r_i y p_i representan la posición y el momento canónico del i -ésimo electrón, respectivamente, y H_0 es el Hamiltoniano físico del blanco atómico,

$$H_0 = \sum_{i=1,2} \left(\frac{p_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} \right) + \frac{1}{r_{12}}, \quad (3.2)$$

En cuanto al segundo término de la Ec. 3.1, éste corresponde al potencial dependiente del momento, cuya parametrización es,

$$V_{\text{HC}}(r_i, p_i) = \frac{\xi^2}{4\alpha r_i^2} \exp \left(\alpha \left[1 - \left(\frac{r_i p_i}{\xi} \right)^4 \right] \right). \quad (3.3)$$

El parámetro α representa la rigidez del potencial dependiente del momento y ξ está relacionado con el tamaño del *core*. Si $rp \leq \xi$, entonces V_{H} se vuelve muy repulsivo e impide que los electrones se acerquen al núcleo (Figura 3.1). En este sentido, se observa que se implementaron diferentes criterios para proveer de valores explícitos de α y ξ . Cohen (1996) mostró que las secciones totales de simple ionización y captura son más sensibles a las variaciones del parámetro ξ que a las de α . En consecuencia, α puede considerarse un parámetro numérico, mientras que ξ es uno físico. En este trabajo se fijó el valor de $\alpha = 2.0$ al igual que estudios previos (Cohen, 1996; Morita y col., 2002) y se observó las respuestas de las propiedades físicas del blanco a las variaciones de ξ . En particular, para este valor de α , Cohen propuso que $\xi = 0.9343$ con el objetivo de reproducir el potencial de primera ionización del blanco. En cambio, Morita y col. (2002) se enfocaron en obtener un potencial de *core* pequeño para el átomo de Bohr e indagar por el mínimo valor de ξ que previene la autoionización del blanco. En este trabajo, ellos

proponen usar un valor marginal de $\xi = 0.79$ el cual consideran cercano pero a salvo de este valor límite. Recientemente, Zhou, Huang y col. (2012) utilizaron un criterio diferente para determinar el valor de ξ en sus estudios de láser-argón con HC-CTMC de dos electrones activos. Para un dado α , el valor de ξ se determina de modo tal que el Hamiltoniano de un electrón,

$$H_i^{\text{KW}} = \frac{p_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} + V_{\text{HC}}(r_i, p_i), \quad (3.4)$$

alcanza un valor mínimo en el potencial de segunda ionización del átomo con dos electrones. Para He, y con $\alpha = 2.0$, este criterio conduce a un valor de $\xi = 0.894$, y de este modo $\min(H_i^{\text{KW}})$ será igual al potencial de segunda ionización (-2.0 a.u.).

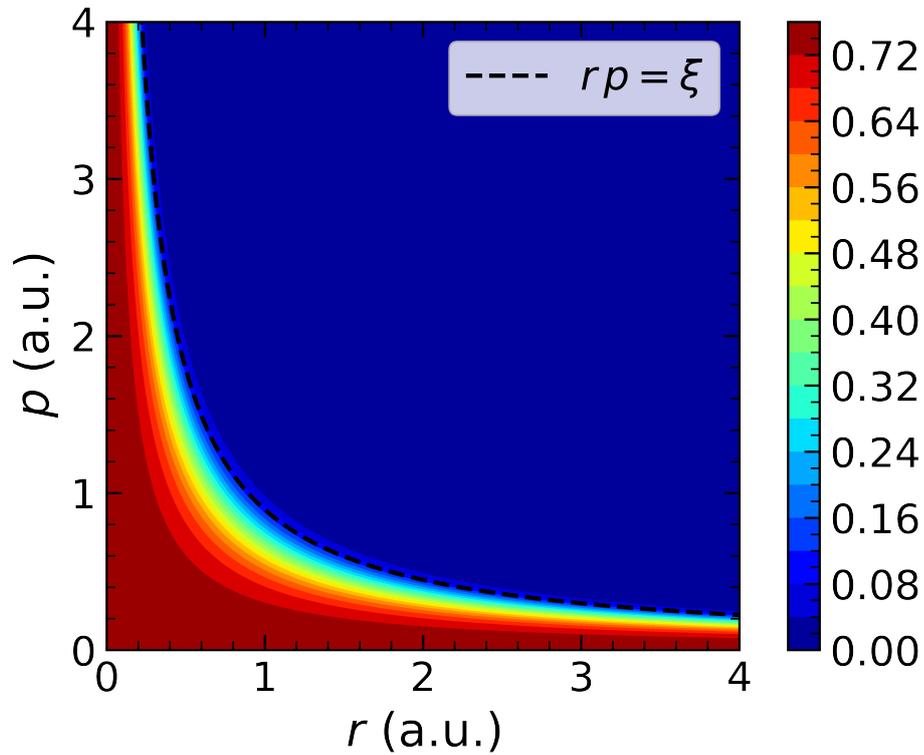


Fig. 3.1.: Gráfico de contorno del término $r^2 V_{\text{HC}}(r, p)$. Este término se vuelve extremadamente repulsivo cuando $r p \ll \xi$.

3.1.2. Energy-Bounded CTMC

En este modelo, propuesto por Cohen (Cohen, 1996), el Hamiltoniano clásico para el átomo de He es igual a

$$H_{\text{EB}} = H_0 + \sum_{i=1,2} V_{\text{EB}}, \quad (3.5)$$

donde H_0 viene expresado por la ecuación 3.2, y el segundo término que depende del momento se define por

$$V_{\text{EB}} = \frac{Z}{r_i} \exp\left(\frac{E_0 - E_i^{\text{Coul}}}{\Gamma}\right), \quad (3.6)$$

dónde E_i^{Coul} es la energía de Coulomb para un electrón. Esto es,

$$E_i^{\text{Coul}} = \frac{p_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i}. \quad (3.7)$$

A diferencia del esquema propuesto por Kirschbaum y Wilets, que consiste en implementar una restricción al producto $r_i p_i$, en el presente esquema, la restricción se aplica a los valores que toma E_i^{Coul} . Como en el caso del modelo de Heisberg Core, la constante E_0 se puede determinar de modo que el mínimo del Hamiltoniano de un electrón,

$$H_i^{\text{EB}} = E_i^{\text{Coul}} + \frac{Z}{r_i} \exp\left(\frac{E_0 - E_i^{\text{Coul}}}{\Gamma}\right), \quad (3.8)$$

coincida con el potencial de segunda ionización del blanco atómico. En este sentido, el parámetro Γ puede ser considerado numérico, mientras que E_0 , uno con consecuencias físicas. Debido a que las secciones eficaces son mucho más sensibles al valor de E_0 que al de Γ , se fijó su valor igual a 0.3 en todo este trabajo. Para este valor particular, Cohen (1996) propone establecer $E_0 = -3.4$ a.u.. Este valor conduce a un valor mínimo $E_{\text{min}} = -2.44$ a.u.; el cual es -0.44 a.u. menor a la energía de enlace del ión He^+ . Para el caso particular de $\Gamma = 0.3$, $E_0 = -2.91$ a.u. conduce a un valor mínimo $E_{\text{min}} = -2.00$ a.u. En consecuencia, esta elección particular de E_0 provee un criterio físico comparable con aquel usado por Zhou, Huang y col. (2012) en sus estudios de láser-átomo.

La Ec. (3.8) se puede reescribir en términos de la energía de Coulomb, E_i^{Coul} , de la siguiente manera,

$$H_i^{\text{EB}} = E_i^{\text{Coul}} + \left(p^2/2 - E_i^{\text{Coul}} \right) e^{(E_0 - E_i^{\text{Coul}})/\Gamma}. \quad (3.9)$$

Ya que el término $p^2/2$ es positivo, es posible determinar el mínimo de los términos restantes, esto es, $\min \left(E_i^{\text{Coul}} (1 - e^{(E_0 - E_i^{\text{Coul}})/\Gamma}) \right)$ para un valor particular de E_0 . En la Figura 3.2 se muestra cómo varía este término en función de la energía de Coulomb, E_i^{Coul} , para $E_0 = -2.91$ a.u. Se ve con claridad que la H_i^{EB} alcanzaría su mínimo en -2.0 a.u. de acuerdo a lo que se dijo más arriba.

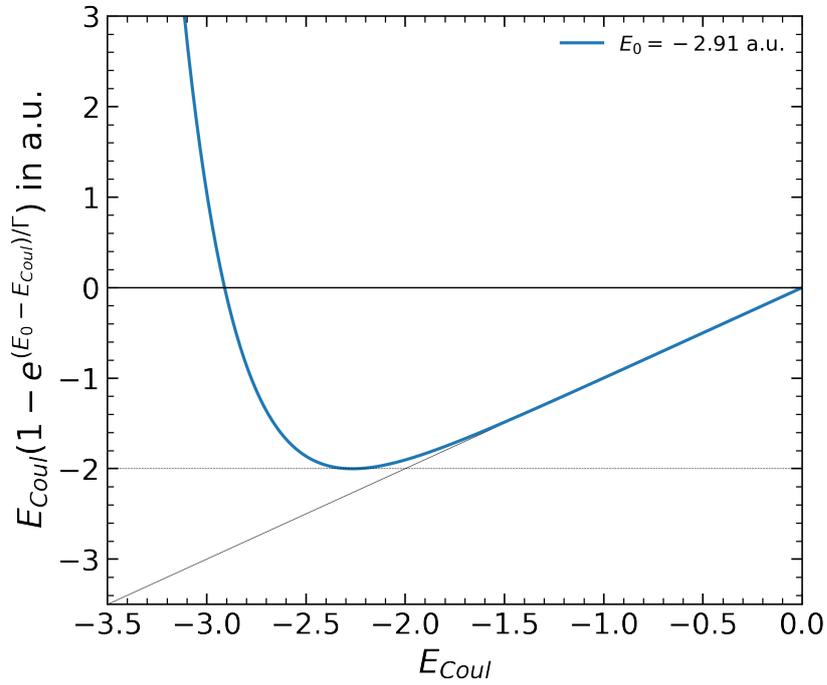


Fig. 3.2.: Gráfico de $E^{\text{Coul}}(1 - e^{(E_0 - E^{\text{Coul}})/\Gamma})$ como función de E^{Coul} para $E_0 = -2.91$ a.u.

3.2. Dinámica y propiedades del blanco

Las ecuaciones de Hamilton para el sistema compuesto por el proyectil y el blanco de dos electrones se resuelven numéricamente por medio del método

Runge-Kutta-Gill con paso adaptativo (Apéndice B). La configuración inicial en el espacio de fase del sistema de dos electrones se genera aleatoriamente de manera tal que su energía se iguale a la energía del estado fundamental del átomo de He (-2.903 a.u.). Las posiciones de los electrones r_i se generan con una distribución de probabilidad por la distribución radial derivada de las funciones de onda de Hartree-Fock. Luego, las magnitudes de sus respectivos momentos p_i se determinan inspeccionando una región $(0, 5 \text{ a.u.}) \times (0, 5 \text{ a.u.})$, partiendo desde una geometría asimétrica hasta que la energía del estado fundamental se encuentre dentro del rango $(-2.905 \text{ a.u.}, -2.902 \text{ a.u.})$. A continuación, los momentos se orientan aleatoriamente. A partir de este punto, el sistema evoluciona por al menos 100 a.u. de tiempo antes de que el proyectil alcance la región de colisión. Se ha verificado que se obtienen secciones eficaces similares cuando se usan distribuciones Gaussianas en lugar de las cuánticas en acuerdo con las afirmaciones de Haan y col. (2006) y Zhou, Liao y col. (2009). Esto sugiere que se debe poner la atención principalmente en el modelado de la correlación electrónica para la obtención de secciones eficaces precisas.

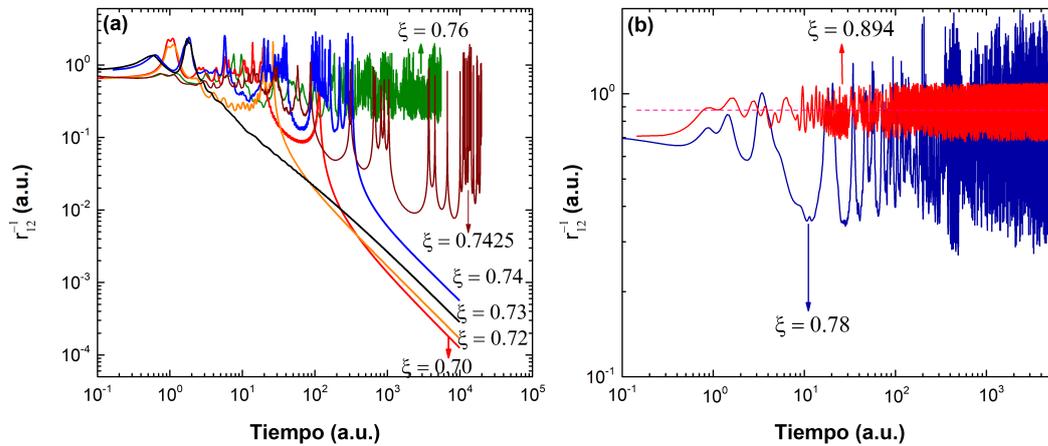


Fig. 3.3.: Evolución del término r_{12}^{-1} para dos electrones activos en átomos de He calculado por el método HC-CTMC con diferentes parámetros de ξ .

En primer lugar, se pone foco en la dinámica del blanco de ambos modelos explorados. Para ello se anulará la carga del proyectil durante la simulación para evitar perturbaciones sobre el blanco. En la Figura 3.3 se muestra la evolución de r_{12}^{-1} predicha por el método HC-CTMC para un valor de ξ en el rango entre 0.7 a 0.894. La evolución del átomo de He se lleva a cabo

durante 100 a.u. de tiempo. Para todos los casos se ha llevado a cabo un control minucioso de la conservación de la energía. En la Figura 3.3a, valores de ξ aproximadamente menores que 0.75 muestran una tendencia clara a autoionizarse ya que r_{12}^{-1} tiende a cero a medida que el sistema evoluciona. Por otra parte, para $\xi > 0.76$ el átomo clásico parece ser estable, y además, el rango de valores de r_{12} parece acortarse a medida que este parámetro crece. De acuerdo con la distribución radial cuántica para el orbital 1s, se esperaría un valor mínimo de r_{12}^{-1} de alrededor de 0.17 a.u., el cual se alcanza en una configuración colineal. Sin embargo, dado que la descripción clásica carece de efecto túnel, se espera que el átomo de dos electrones se contraiga en comparación con su contraparte cuántica. Por lo tanto, de acuerdo a éstos resultados, $\xi > 0.76$ debería cumplir la condición $r_{12}^{-1} > 0.17$ a.u. Los valores medios para r_{12}^{-1} son 0.49 y 0.75 para $\xi = 0.76$ y $\xi = 0.78$, respectivamente. Para $\xi = 0.894$, valor en el cual se alcanza el segundo potencial de ionización, r_{12}^{-1} oscila con un valor medio de 0.873, el cual está próximo al valor de 0.949 de $\langle 1/r_{12} \rangle$ predicho por una función de onda variacional correlacionada simple (Otranto y col., 2004).

Un análisis similar puede hacerse para el modelo EB-CTMC (Figura 3.4). Se

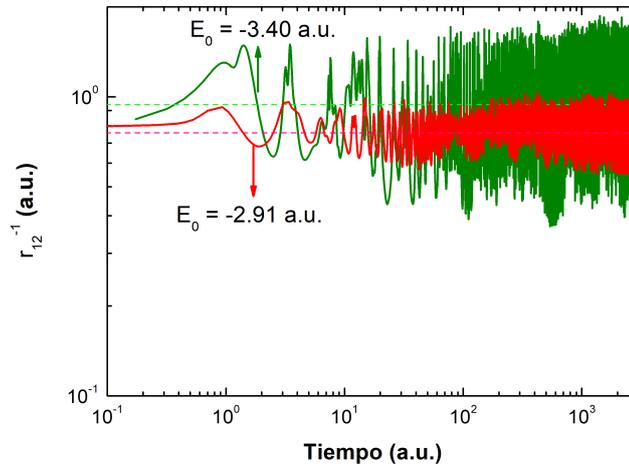


Fig. 3.4.: Evolución del término r_{12}^{-1} provisto por el método EB-CTMC para diferentes valores del parámetros de E_0 .

eligen dos valores diferentes para E_0 , a saber -3.4 a.u. y -2.91 a.u. Se observa que para el primer caso, r_{12}^{-1} oscila alrededor del valor cuántico $\langle 1/r_{12} \rangle$, mientras que para el segundo caso, la distancia media entre electrones parece agrandarse. Los valores medios para r_{12}^{-1} son 0.94 y 0.76, respectivamente; lo que se contrapone con la tendencia observada para el esquema HC-CTMC.

Para proporcionar una imagen de las distribuciones espaciales de los electrones para ambos modelos, se muestran gráficos ternarios conocidos como gráficos de Dalitz, quién inicialmente los propuso en 1953 (Dalitz, 1953). En este caso, se considera como variables ternarias a,

$$\pi_{r_i} = \frac{r_i^2}{r_1^2 + r_2^2 + r_{12}^2}, \quad (3.10)$$

donde $i = 1, 2$ y,

$$\pi_{r_{12}} = \frac{r_{12}^2}{r_1^2 + r_2^2 + r_{12}^2}. \quad (3.11)$$

Para la elaboración de estos gráficos, se registraron los valores de r_1 , r_2 y r_{12} de cada evento después de un lapso de relajación de 100 a.u. de tiempo.

Como se espera, en todos los casos la distribución espacial es simétrica con respecto a la mediana del lado $\pi_{r_{12}}$. La Figura 3.5 corresponden al caso HC-CTMC con $\xi = 0.79$ y $\xi = 0.894$, respectivamente. En el primer caso (Figura 3.5a), los puntos tienden a acumularse cerca de la región donde uno de los parámetros π_{r_i} ($i = 1, 2$) es próximo a cero. Esto corresponde a una situación donde uno de los electrones está próximo al núcleo mientras el otro se encuentra más alejado. En esta situación, el modelo predice ángulos entre \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 , $\theta_{12} > 40^\circ$. En contraste, el segundo caso (3.5b) muestra que los electrones se encuentran a una distancia similar del núcleo y que $\theta_{12} > 110^\circ$. Esta situación se asemeja cualitativamente al espíritu del modelo atómico de Bohr para el átomo de He, ya que los electrones evolucionan a distancias similares del núcleo y lo usan para pantallarse entre sí. El método EB-CTMC predice una distribución espacial similar pero más amplia que el método HC-CTMC. Cuando $E_0 = -3.4$ a.u. (Figura 3.6a), hay puntos para los cuales $\pi_{r_{12}} < 1/3$. De hecho, a partir de las simulaciones encontramos que $\theta_{12} \geq 45^\circ$. El segundo caso (Figura 3.6b), corresponde al caso en que $E_0 = -2.91$ a.u. y las simulaciones predicen una mayor concentración en el tercio superior del círculo ($\theta_{12} \geq 69^\circ$).

Se observa que los parámetros físicos de ambos modelos (ξ y E_0) afectan la distribución espacial de los electrones. Este hecho no es menor, ya que se verá reflejado en el rango de parámetros de impacto b que contribuirán en los procesos de ionización.

Finalmente, y al considerar la interacción del proyectil con el blanco, se obtiene información sobre otra cuestión física relevante y que son las energías

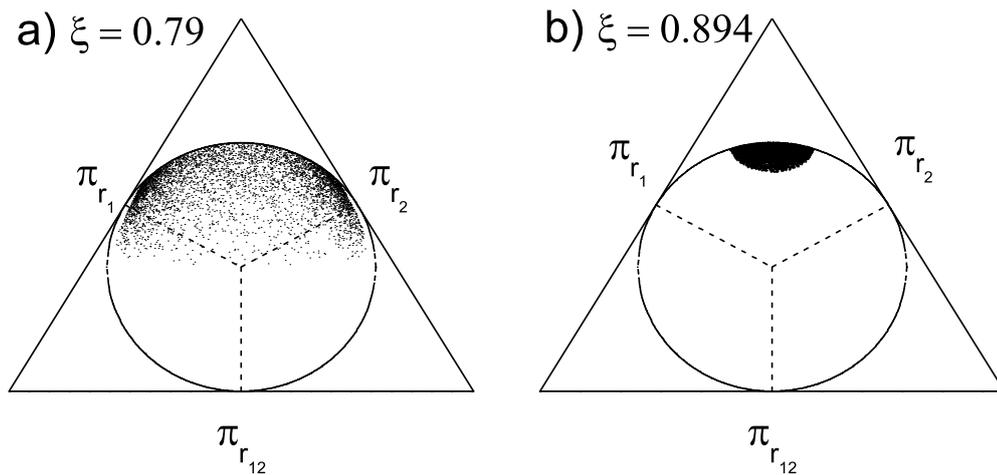


Fig. 3.5.: Gráficos de Dalitz calculados por el método HC-CTMC con (a) $\xi = 0.79$ y (b) $\xi = 0.894$

potenciales de primera y segunda ionización predichas por estos modelos en simulaciones de colisiones atómicas. Para ello, se consideran eventos de ionización simples resultantes de una colisión entre un protón de 100 keV de energía y se registra la energía de enlace del electrón ligado al ion He^+ . El potencial de ionización se obtiene restando ese valor de la energía del estado fundamental del átomo de He con sus dos electrones, es decir, -2.9037 a.u. Los resultados obtenidos para diferentes valores de ξ con el modelo HC-CTMC se muestran en la Figura 3.7. Se observa que para valores de ξ cercanos al del límite de autoionización, el potencial de primera ionización

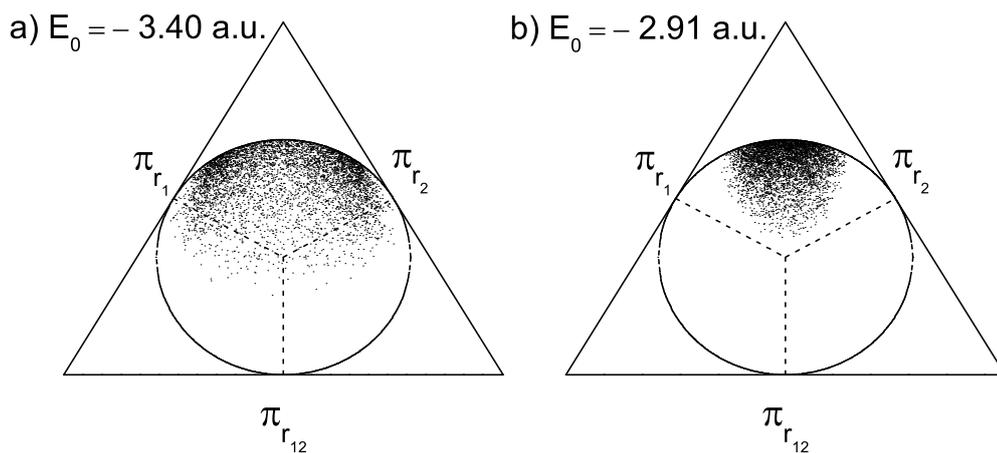


Fig. 3.6.: Gráficos de Dalitz calculados por el método EB-CTMC con (a) $E_0 = -3.4$ a.u. y (b) $E_0 = -2.91$ a.u.

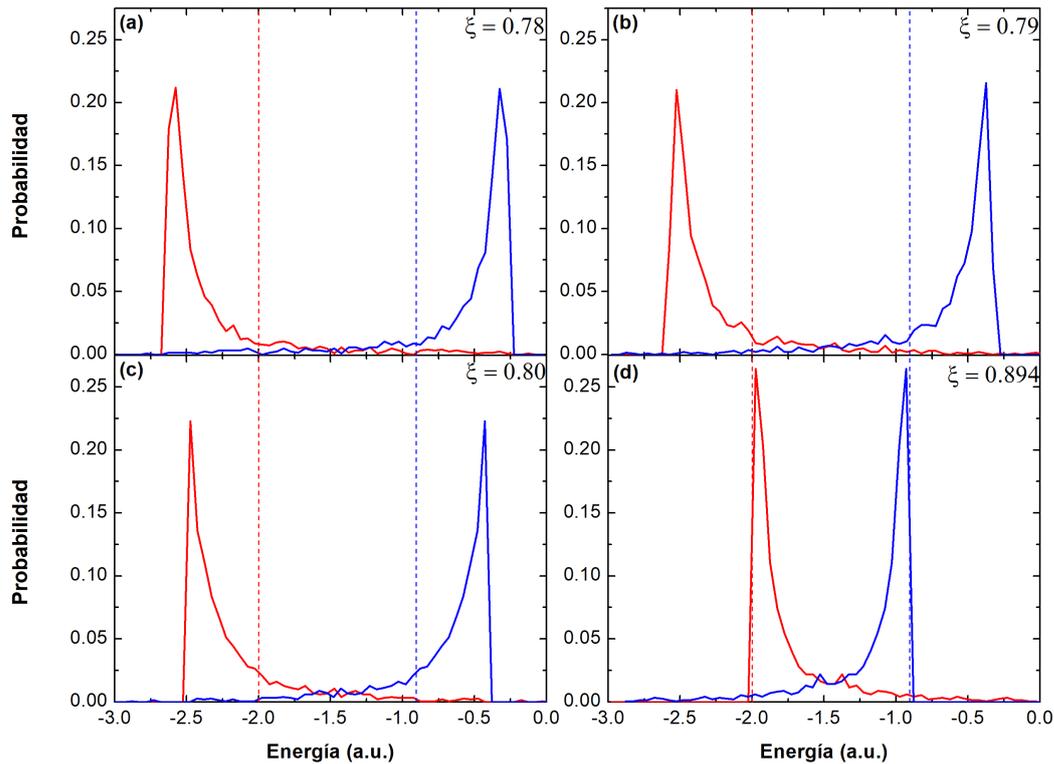


Fig. 3.7.: Diagramas de energía calculados por el método HC-CTMC para procesos de ionización con impacto de protones a 100 keV: (a) $\xi = 0.78$; (b) $\xi = 0.79$; (c) $\xi = 0.80$; y (d) $\xi = 0.894$. Las líneas de trazos verticales indican la posición exacta de los potenciales de ionización para el átomo de He.

del blanco el máximo se encuentra en valores mucho menores que 0.904 a.u. En consecuencia, los potenciales correspondientes a la segunda ionización son mayores al verdadero valor, igual a -2.0 a.u. Para $\xi = 0.894$, se observa que los potenciales de primera y segunda ionización tienen un máximo correspondiente en los valores correctos, proporcionando una representación más precisa del blanco.

Un análisis similar se muestra en la Figura 3.8 para el modelo de EB-CTMC. Se observan tendencias similares en este caso: $E_0 = -3.4$ a.u. conduce a potenciales de primera (segunda) ionización menores (mayores) que los valores correctos. Por otra parte, $E_0 = -2.91$ a.u. conduce a una distribución de energía electrónica con máximos en los potenciales de primera y segunda ionización correctos a los del blanco de He.

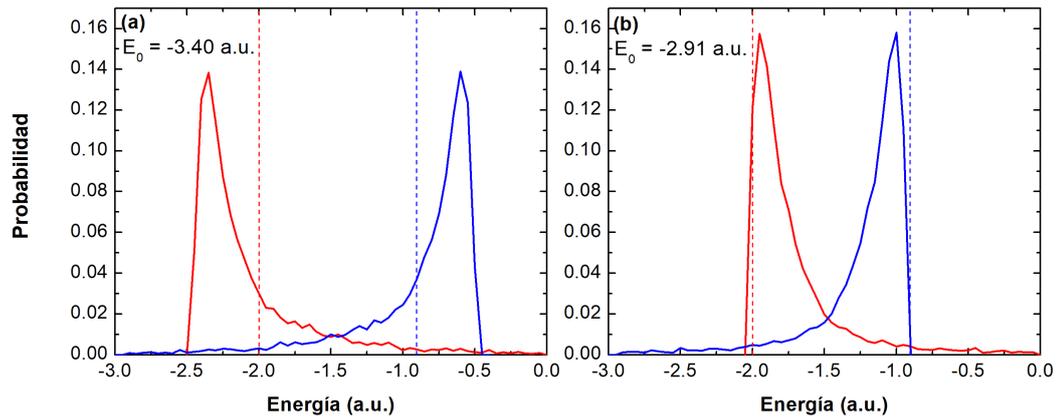


Fig. 3.8.: Diagramas de energía calculadas por el método EB-CTMC para procesos de ionización con impacto de protones a 100 keV: (a) $E_0 = -3.4$ a.u.; (b) $E_0 = -2.91$ a.u. Las líneas de trazos verticales indican la posición exacta de los potenciales de ionización para el átomo de He

3.3. Resultados

3.3.1. Colisiones de $H^+ + He$

En primer lugar se comprueba la sensibilidad de las secciones eficaces totales de ionización (SI) y captura simples (SC) al parámetro ξ en el rango 0.74 a 0.894. Los resultados se muestran en la Figura 3.9. Los valores experimentales de Shah y Gilbody (1985) para SI y SC se indican con líneas punteadas. Se observa que para $\xi = 0.76$ la sección eficaz de simple ionización (captura) es sobrestimada (subestimada). Este hecho puede asociarse con los potenciales de primera ionización predichos para valores bajos de ξ ; este conjunto de valores subestiman el verdadero valor del potencial de ionización. Sin embargo, a medida que el parámetro ξ crece, las predicciones teóricas alcanzan los valores experimentales y, para $\xi = 0.894$, el modelo más preciso en términos de potenciales de ionización, las secciones eficaces de SI y SC se igualan.

En la Figura 3.10, se comparan las secciones eficaces totales para SI, SC, transfer-ionización (TI), y doble ionización (DI) predichas por el modelo HC-CTMC para $\xi = 0.79$ y $\xi = 0.894$. El rango de energías de impacto es 10 – 3000 keV. De acuerdo con los resultados de Morita y col. (2002) se observa que para $\xi = 0.79$ los valores absolutos para SI y DI están en acuerdo con los datos experimentales en el rango de energías de impacto mayores

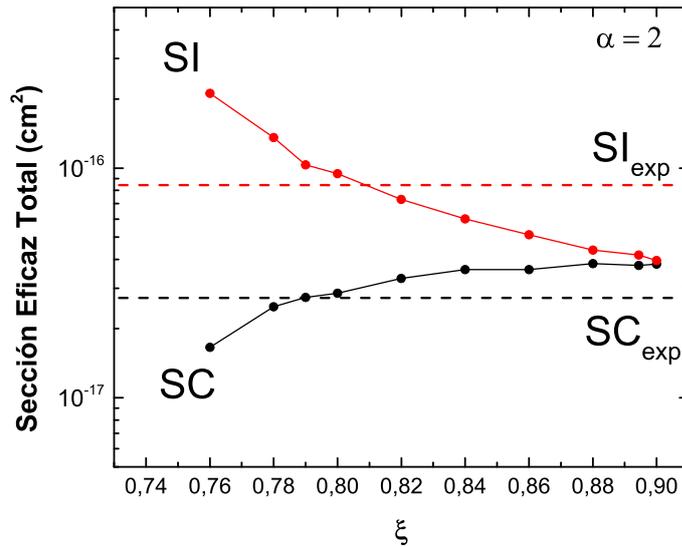


Fig. 3.9.: Secciones eficaces para captura e ionización simple como función del parámetro ξ calculadas con el método HC-CTMC y para colisiones de 100 keV $H^+ + He$. El valor de α se fijó igual a 2. Las líneas punteadas representan los valores experimentales para estas secciones eficaces (Shah y Gilbody, 1985).

a 100 keV. Sin embargo, una extensión del rango para menores energías de impacto muestra que la sección eficaz de SI alcanza su punto máximo alrededor de los 40 keV, mientras que los resultados experimentales lo hacen aproximadamente en 100 keV. Este desplazamiento del pico para energía menores ya se esperaba de parametrizaciones anteriores (Kaganovich y col., 2006) y pueden relacionarse con la subestimación del verdadero potencial de primera ionización para este valor particular de ξ . En cambio, los resultados teóricos para $\xi = 0.894$ subestiman el canal de SI en todo el rango de energía explorado, pero la forma de la curva de la sección eficaz total está mucho más de acuerdo con los resultados experimentales. Vale la pena señalar que se espera que ambos modelos subestimen los datos experimentales de SI en el límite de energías altas dado que éstos enfoques clásicos predicen un comportamiento de $1/E$ en contraste con el $\log(E)/E$ esperado de los tratamientos mecánicos cuánticos para las secciones eficaces de simple ionización. Curiosamente, el canal de DI se describe de manera similar en ambos modelos. Esto probablemente se encuentra relacionado con que ambos enfoques predicen un mismo potencial de segunda ionización. Por otra parte, el canal de SC se describe correctamente en ambos casos para energías de impacto mayores a 30 keV, pero se observa que la parametrización $\xi = 0.894$ propor-

ciona una descripción más precisa para energía de impacto mayores a 200 keV. Finalmente, las secciones eficaces de TI para ambos modelos siguen la tendencia de los datos experimentales para energías de impacto mayores 40 keV; sin embargo, claramente sobrestiman los datos para energías de impacto menores. Los resultados obtenidos sugieren que ésta sobrestimación de la sección eficaz de TI para energías de impacto menores a 40 keV puede estar asociada con eventos de captura con energías de ligadura superiores a 13.6 eV.

La Figura 3.11 muestra un análisis similar para el modelo EB-CTMC. En este caso, los resultados se muestran para las dos elecciones del parámetro E_0 , es decir, -3.4 a.u. y -2.91 a.u. Para $E_0 = -3.4$ a.u., la sección eficaz del SI está en gran concordancia con los datos experimentales en casi todo el rango explorado. Por otra parte, la sección transversal DI alcanza su punto máximo aproximadamente en 100 keV, sobrestima ligeramente los datos para energías de impacto mayores a 100 keV pero subestima para valores menores. En cuanto al canal de SC, se observa que los resultados teóricos están en gran acuerdo con los datos experimentales para energías de impacto mayores a 20

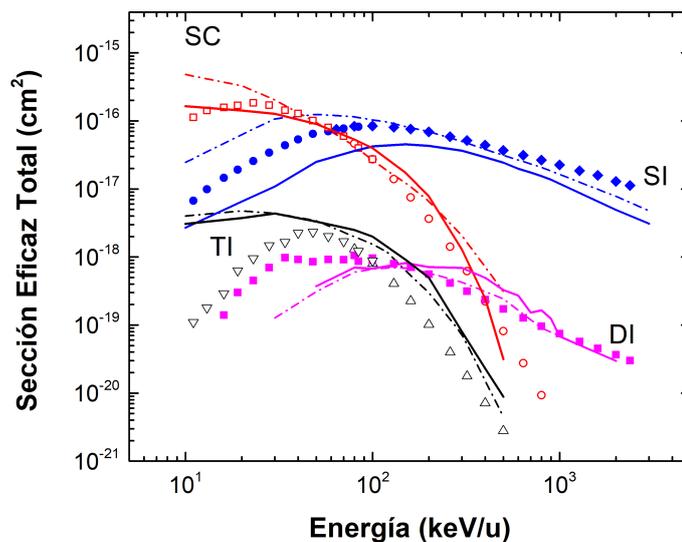


Fig. 3.10.: Secciones eficaces como función de la energía de impacto calculadas con el método HC-CTMC para simple ionización (SI), captura simple (SC), transfer-ionización (TI) y doble ionización (DI) en colisiones de $H^+ + He$. Las curvas sólidas corresponden al parámetro $\xi = 0.894$ y las de trazo a aquel igual a $\xi = 0.79$. Datos experimentales de las referencias (Shah y Gilbody, 1985; Shah, McCallion y col., 1989) son círculos y cuadros vacíos: SC; círculos y diamantes llenos: SI; triángulos hacia arriba y abajo vacíos: TI; y cuadros llenos: DI.

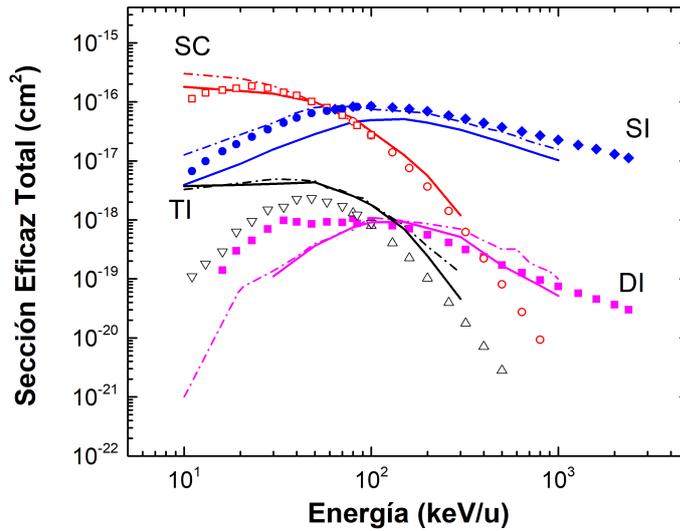


Fig. 3.11.: Idem a Figura 3.10 para el modelo EB-CTMC. Teoría: curvas sólidas, $E_0 = -2.91$ a.u.; curvas de trazos: $E_0 = -3.4$ a.u.

keV. Para $E_0 = -2.91$ a.u. las formas generales son similares a las obtenidas para $E_0 = -3.4$ a.u., pero las magnitudes SI son menores de acuerdo con las tendencias observadas para el modelo HC-CTMC. Finalmente, y por la misma razón ya expuesta más arriba, para ambas elecciones del parámetro E_0 el canal TI se sobrestima en todo el rango de energías y la concordancia, en lo que respecta a la forma de los datos experimentales, es similar a la obtenida con el modelo HC-CTMC.

3.3.2. Colisiones de C^{6+} y O^{8+} con átomos de He

Aparte del trabajo de Cohen (1996), que considera proyectiles de He^{2+} y Li^{3+} impactando sobre átomos de He, no se realizaron otras pruebas de los modelos HC-CTMC y EB-CTMC para proyectiles con cargas mayores. En la presente sección se ampliará el análisis realizado anteriormente y se considerarán los proyectiles C^{6+} y O^{8+} . Este análisis se centra en la relación entre las secciones eficaces totales de SI y SC, σ_{SI}/σ_{SC} , como función de la energía del impacto. Los resultados presentes se muestran en las Figuras 3.12.a y 3.12.b, y se contrastan con los datos experimentales de Wu y col. (1995). El método HC-CTMC con $\xi = 0.79$ y el EB-CTMC con $E_0 = -3.4$ a.u. claramente sobrestiman los datos experimentales destacando que el potencial de primera ionización está subestimado. Las diferencias ascienden a casi un orden de

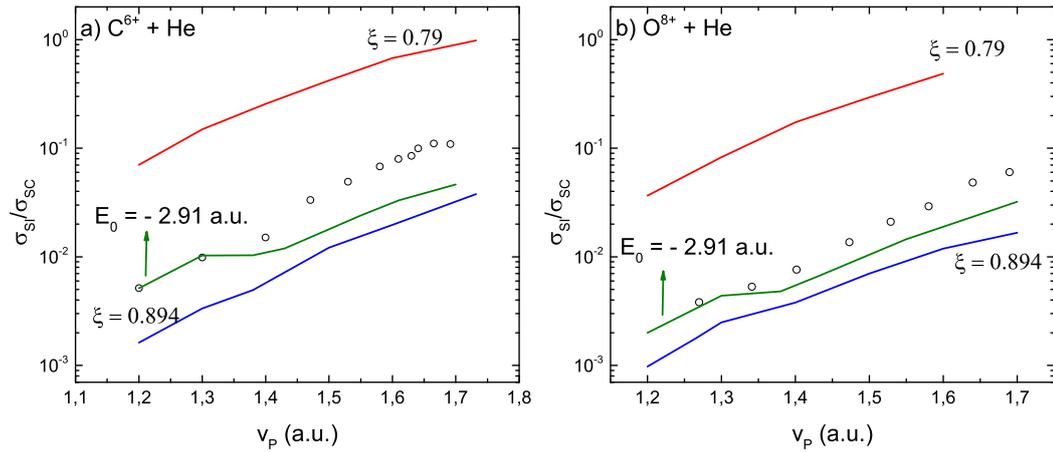


Fig. 3.12.: Razón entre σ_{SI} y σ_{SC} como función de la velocidad de impacto del proyectil v_P para los métodos HC-CTMC y EB-CTMC para proyectiles de (a) C^{6+} y (b) O^{8+} . Datos experimentales de Wu y col. (1995) (círculos vacíos).

magnitud en todo el rango de energía explorado.

Por otro lado, se ha observado que los métodos HC-CTMC con $\xi = 0.894$ y EB-CTMC con $E_0 = -2.91$ a.u. subestiman los datos experimentales, aunque exhiben un acuerdo mucho más cercano. Estas tendencias reflejan indirectamente el hecho de que la subestimación del potencial de primera ionización conduce a un aumento en el rango de parámetros de impacto que alimentan el canal de ionización, lo que a su vez resulta en un aumento de la sección eficaz total (SET).

3.4. Secciones eficaces simples diferenciales en procesos de ionización y captura

En la Figura 3.13 se muestra la distribución de momento transversal, p_t , del blanco en retroceso (*recoil*) para el canal de SC en colisiones de $H^+ - He$ y energías de impacto de 50, 80 y 100 keV. Los resultados presentes corresponden a los métodos HC y EB-CTMC con parámetros $\xi = 0.894$ y $E_0 = -2.91$

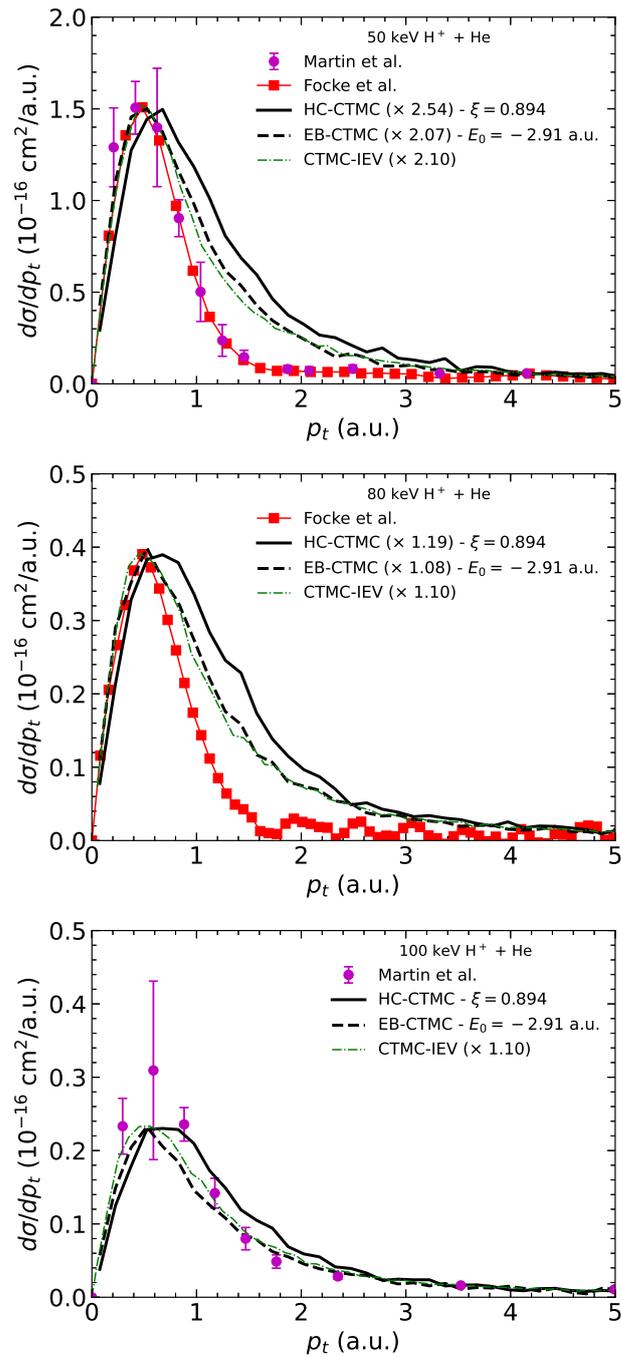


Fig. 3.13.: Distribución de momento transversal, p_t , del recoil para el canal de SC en colisiones de $\text{H}^+ - \text{He}$ y energías de impacto de 50, 80 y 100 keV. Teoría: métodos HC y EB-CTMC con parámetros $\xi = 0.894$ y $E_0 = -2.91$ a.u. (líneas sólida y de trazos, respectivamente); y CTMC-IEV (línea de trazo y punto delgada). Datos experimentales: Martin y col. (1981) y Focke y col. (2017).

a.u., respectivamente, y se comparan con los datos experimentales proporcionados por Martín y col. (1981) y aquellos, tanto teóricos (CTMC) como experimentales, de Focke y col. (2017). Los resultados de CTMC presentados en éste último trabajo consisten en el tratamiento de un electrón activo en una aproximación de eventos independientes (IEV, Independent Event model) para las probabilidades de reacción. Para ayudar a identificar las principales diferencias en los que respecta a la forma de las curvas, los resultados de HC y EB-CTMC se han multiplicado por un factor (indicado en la leyenda) que normaliza las estructuras en sus valores máximos. En concordancia con CTMC-IEV, se observa que hay un mejor acuerdo entre los cálculos teóricos y los datos experimentales para energías de impacto crecientes. Estudios recientes de CTMC, realizados dentro del modelo de electrones independientes, muestran tendencias físicas similares a las obtenidas en esta tesis (Velayati y Ghanbari-Adivi, 2018). En lo que respecta a los resultados de EB-CTMC, se observa un buen acuerdo con los cálculos proporcionados por CTMC-IEV. En cambio, las simulaciones HC-CTMC conducen a distribuciones más amplias de momento transversal p_t respecto a los datos experimentales.

Para los procesos de SI en colisiones de $H^+ - He$ se estudian las distribuciones de momento transversal p_t del blanco en retroceso, proyectil y electrón emitido para ambos modelos teórico (Figura 3.14). En ambas simulaciones, las distribuciones de momento transversal del blanco en retroceso y del proyectil son casi idénticas, mientras que éstas distribuciones para el caso del electrones emitidos son bastante estrechas en comparación. Esto indica que el intercambio de momento ocurre predominantemente entre el proyectil y el blanco en retroceso, para el rango de energías explorado.

En la Figura 3.15, se presentan las distribuciones de momento longitudinal, p_z , para el ion en retroceso y el electrón emitido. Para el primero, se observa un fuerte aumento en $p_{rec}^{min} = -v_p/2 - E_{bind}/v_p$, el cual está asociado con la captura de electrones en el continuo (ECC, *electron capture to the continuum*) e indica el valor mínimo de p_z alcanzable por el ion en retroceso en un proceso de SI. Esta estructura se mueve hacia la dirección p_z negativa al aumentar las energías de impacto. Los datos experimentales de Weber y col. (2001) correspondientes a una energía de impacto de 100 keV se han incluido y normalizados a los resultados teóricos de la presente tesis. Esta comparación refleja el hecho de que los modelos aquí presentes subestiman la SET del SI, muy probablemente debido a que la distribución radial de los

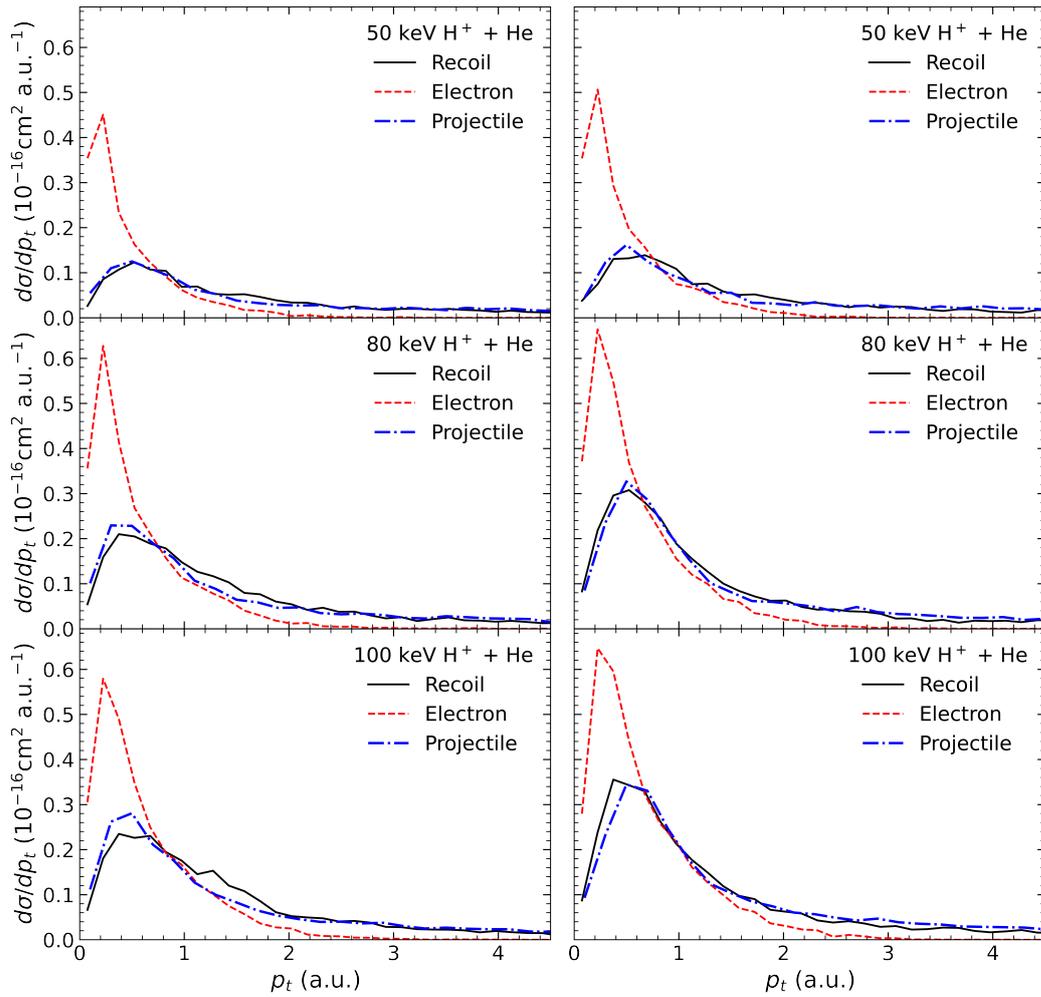


Fig. 3.14.: Secciones eficaces diferenciales como función del momento transversal, p_t , calculadas con los métodos HC (columna izquierda) y EB-CTMC (columna derecha) en procesos de ionización simple con energías de impacto de 50, 80 y 100 keV.

electrones del blanco se acorta en los tratamientos clásicos. Sin embargo, la comparación en lo que respecta a las formas de las curvas, indica una buena concordancia entre las estructuras obtenidas y los datos. En cuanto a la distribución longitudinal p_z del electrón emitido, se puede ver que alcanza un máximo en $v_p/2$, lo que destaca el papel del efecto de dos centros en el proceso de emisión electrónica. Los datos experimentales de Kravis y col. (1996) correspondientes a una energía de impacto de 73 keV se han incluido para comparación, nuevamente normalizados al valor máximo teórico del presente trabajo, y se encuentran en buen acuerdo con los datos teóricos de 80 keV en lo que respecta a la forma de la curva.

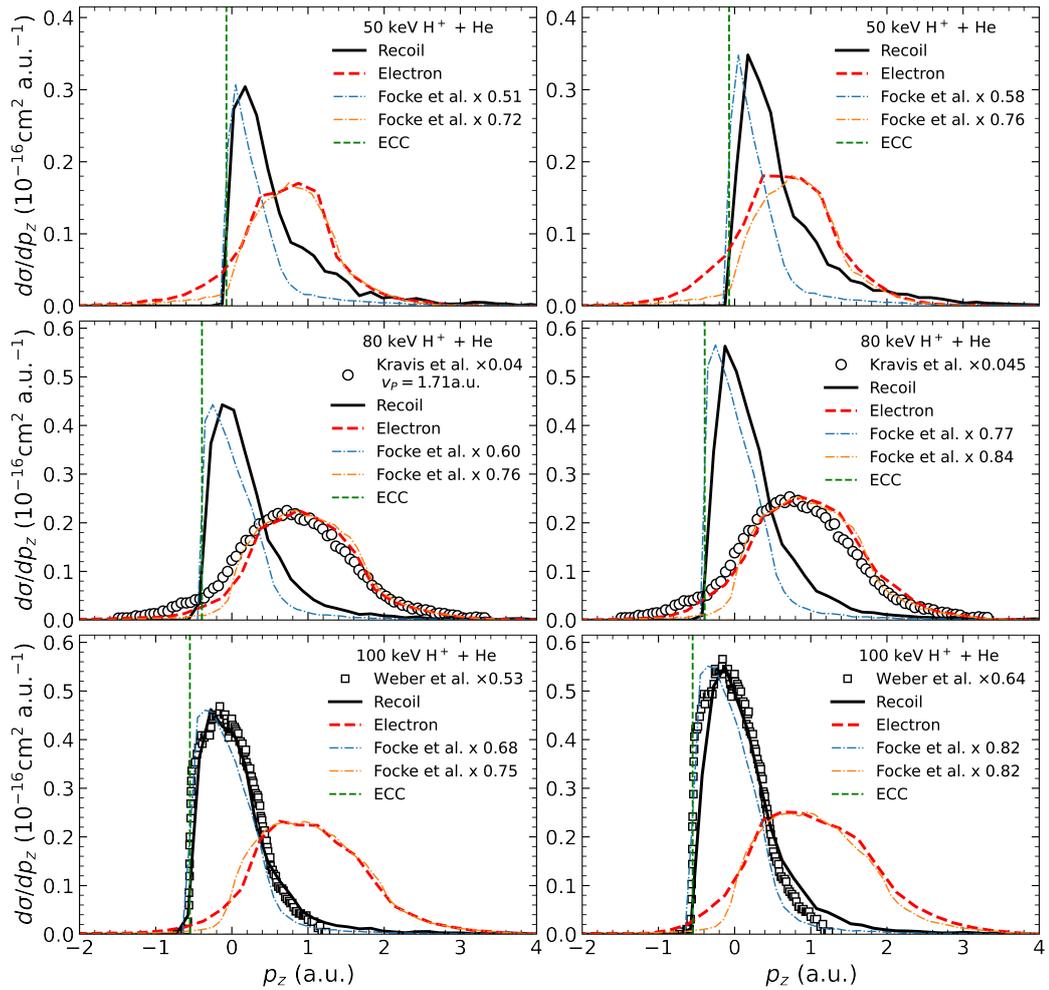


Fig. 3.15.: Secciones eficaces diferenciales como función del momento longitudinal, p_z , calculadas con los métodos HC (columna izquierda) y EB-CTMC (columna derecha) en procesos de ionización simple con energías de impacto de 50, 80 y 100 keV. Los resultados de ambos métodos para 80 keV se comparan con los datos Expt. de Kravis y col. (1996) correspondientes a una energía de impacto de 73 keV. Los casos de 100 keV se contrastan con datos Expt. de Weber y col. (2001). Además se agregan los resultados teóricos de Focke y col. (2017).

3.5. Doble ionización

En esta sección se enfoca en descripciones diferenciales para el proceso DI del átomo de He por impacto de protones. Hasta donde se tiene conocimiento, los estudios experimentales a nivel diferencial para los procesos de DI son escasos y se han limitado a energías de impacto mucho más altas (Fischer

y col., 2003). En este trabajo se han seleccionado energías puntuales para el proyectil, 100 keV y 300 keV. Se espera que esta región energética sea rica en términos de los mecanismos físicos que conducen al continuo de cuatro cuerpos. Solo se muestran los resultados del modelo EB-CTMC, ya que aquellos correspondientes al HC-CTMC muestran tendencias similares y son casi indistinguibles en las representaciones elegidas. En las Figuras 3.16a y 3.16b, se presentan histogramas de eventos para el ángulo de emisión θ_1 del primer electrón en función del ángulo de emisión θ_2 del segundo, ambos ángulos medidos desde la dirección del haz. Las secciones eficaces obtenidas presentan una estructura simétrica con respecto a la línea $\theta_2 = \theta_1$. Además, exhiben un pico que se mueve hacia los valores crecientes de θ_i a medida que aumenta la energía de impacto. A 100 eV, se observa que este máximo se sitúa en torno a los 30° y a medida que la energía de impacto aumenta hasta los 300 keV se desplaza hacia los 45° . Es interesante notar el hecho de que a 100 keV hay una fracción notable de eventos con la emisión de ambos electrones hacia adelante, característica que parece desaparecer a medida que aumenta la energía de impacto del proyectil. En consecuencia, el proyectil podría estar produciendo un efecto pantalla entre ambos electrones.

En las Figuras 3.16.c y 3.16.d, se muestran la dependencia del ángulo interelectrónico θ_{12} en términos de θ_1 . Como tendencia general, el ángulo interelectrónico es mayor que el ángulo que forma el electrón emitido con la dirección de incidencia. Una inspección geométrica de estas configuraciones angulares sugiere que a las energías de impacto exploradas ambos electrones abandonan la región de reacción preferentemente en configuraciones angulares en las que el proyectil se encuentra entre ellos. A medida que aumenta la energía del impacto, el apantallamiento posterior a la colisión producido por el proyectil se vuelve menos importante en la dinámica de los electrones y se espera que los efectos de correlación del estado final electrón-electrón se vuelvan más relevantes, lo que naturalmente conduce a ángulos θ_{12} mayores.

En las Figuras 3.17.a y 3.17.b, se muestra la distribución de energía de los electrones emitidos en procesos de DI. Se puede observar que la mayoría de los electrones se emiten en una configuración casi simétrica y con energías de emisión inferiores a 30 eV. La distribución de eventos DI en términos de su energía relativa y ángulo entre los electrones se muestra en las Figuras 3.17.c y 3.17.d. A 100 keV, los resultados presentes sugieren que ambos electrones se emiten en configuraciones casi simétricas con ángulos relativos

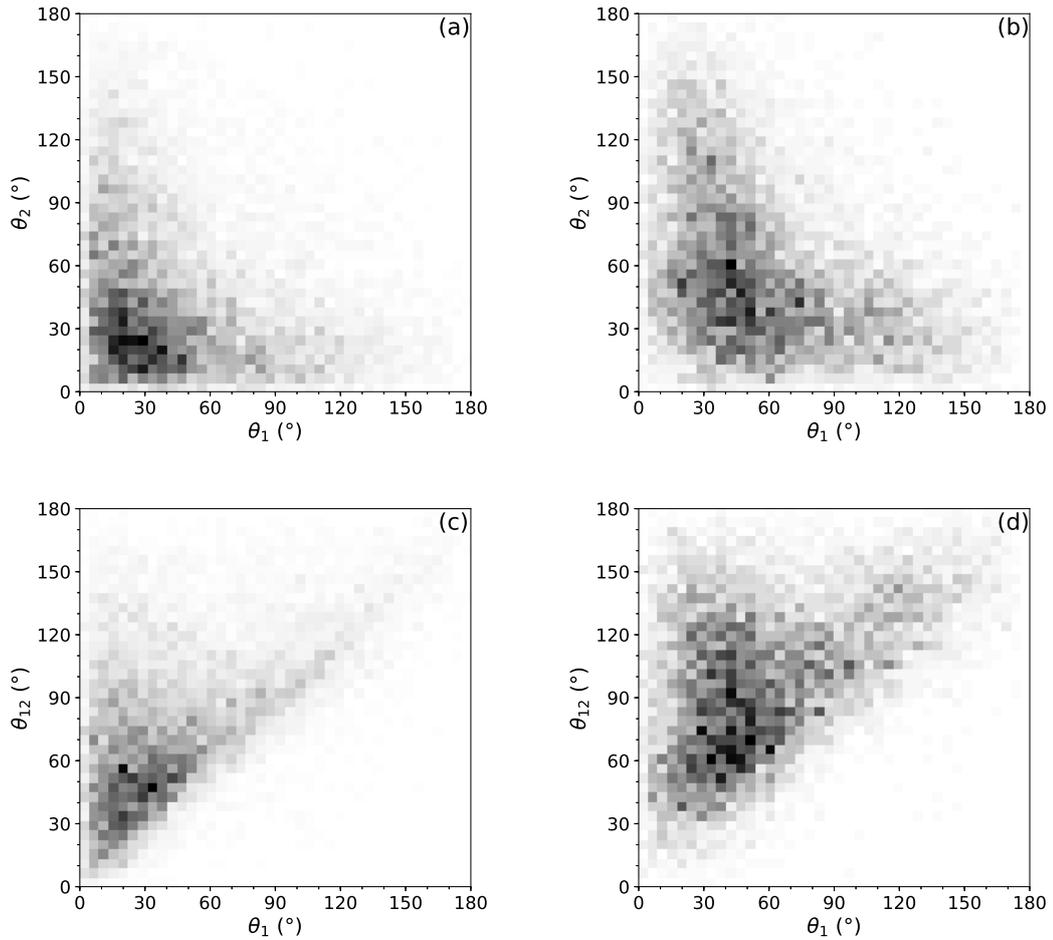


Fig. 3.16.: Secciones eficaces doble diferenciales para procesos de doble ionización calculadas por el método EB-CTMC para 100 keV (columna izquierda) y 300 keV (columna derecha) en colisiones de protón-He (a,b) como función de los ángulos de emisión (θ_1, θ_2); y como función del ángulo entre los electrones emitidos θ_{12} .

θ_{12} cercanos a los 90° . La ausencia de conteos en ángulos θ_{12} pequeños, que claramente se espera en el régimen de energías iguales, se reproduce de forma notable. Para una energía de impacto de 300 keV, se observa que el valor de θ_{12} , que concentra la mayoría de las cuentas, se ha desplazado hacia 120° . Este cambio en la distribución sugiere, en línea con las afirmaciones previas, que la interacción electrón-electrón gana relevancia frente a la interacción poscolisional del proyectil para mayores energías de impacto.

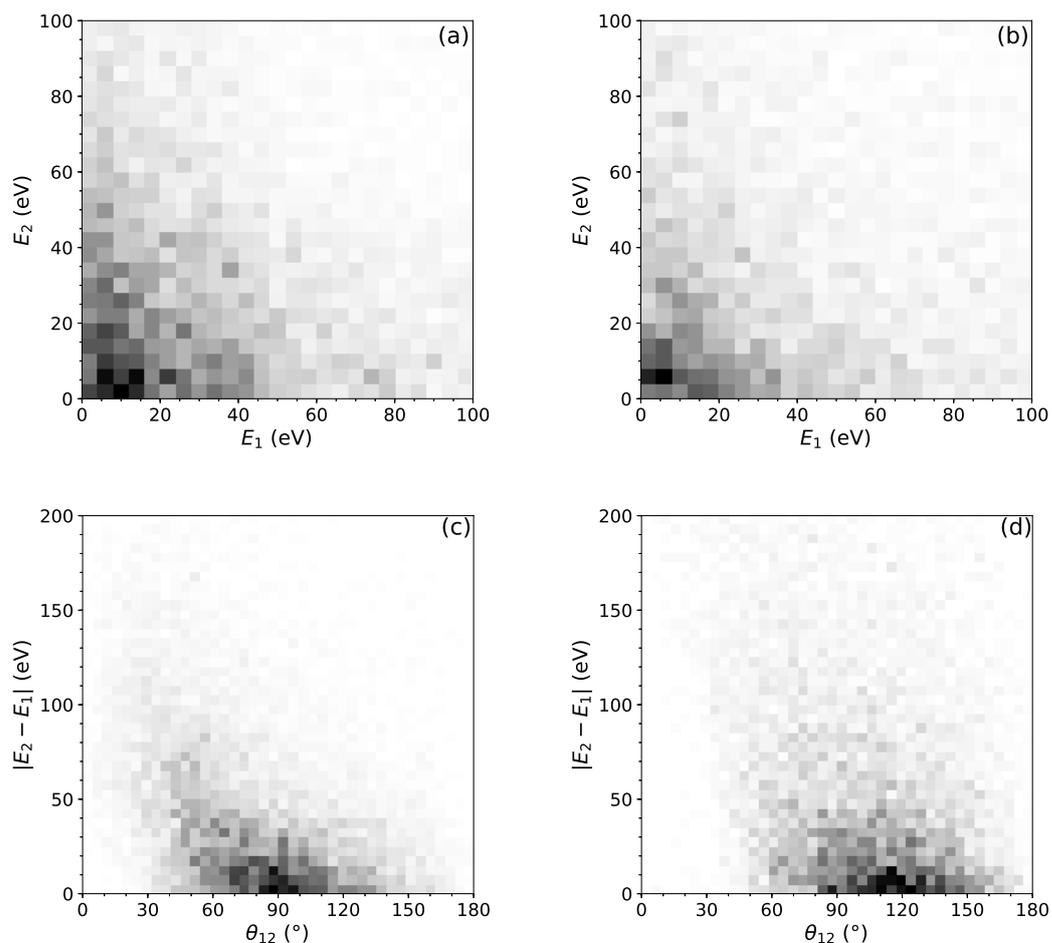


Fig. 3.17.: Secciones eficaces doble diferenciales para procesos de doble ionización calculadas por el método EB-CTMC para 100 keV (columna izquierda) y 300 keV (columna derecha) en colisiones de protón-He (a,b) como función de las energías de los electrones emitidos (E_1 , E_2); y (c,d) como función de la energía relativa y ángulo entre los electrones emitidos (E_{12} , θ_{12}).

3.6. Conclusiones

En este capítulo se han examinado dos modelos clásicos para el átomo de He que incorporan potenciales dependientes de los momentos de los electrones en el Hamiltoniano con el fin de evitar la inestabilidad clásica del sistema. Estos modelos han sido empleados en la literatura durante al menos tres décadas por diferentes grupos, utilizando valores diversos para los parámetros numéricos y físicos involucrados. No obstante, hasta el momento no se

habían reportado las implicaciones que tiene la elección de estos parámetros en la densidad electrónica. El enfoque del presente estudio fue doble: por un lado, se han explorado las implicaciones físicas de utilizar diferentes valores numéricos para las parametrizaciones, determinando que los potenciales de primera y segunda ionización son sensibles a la elección particular de los conjuntos de parámetros en ambos modelos. Esta fuerte dependencia también se refleja en la distribución espacial de los electrones. Los modelos HC-CTMC y EB-CTMC con parámetros que reproducen el correcto potencial de segunda ionización se asemejan parcialmente a la dinámica de Bohr (es decir, dos electrones orbitando alrededor del núcleo a distancias radiales bastante similares y en una configuración colineal). En contraste, los parámetros que permiten potenciales de segunda ionización más profundos, o valores de potencial de primera ionización menores, producen distribuciones espaciales más extensas. En este caso, las órbitas se ven mucho más asimétricas, con uno de los electrones orbitando en las proximidades del núcleo atómico y el segundo a distancias mayores.

En relación al segundo objetivo, se ha evaluado la influencia de una elección particular de éstas parametrizaciones en las secciones eficaces totales para los diferentes canales de reacción. Como tendencia común, se determinó que aquellos modelos con una descripción precisa de ambos potenciales de ionización, subestiman sistemáticamente el canal SI para el impacto de protones. Esto podría deberse al hecho de que las colisiones débiles, donde el parámetro de impacto del proyectil es grande, están mal descritas en el tratamiento clásico. La distribución radial clásica de los electrones del blanco tiene un corte característico y carece de efecto túnel. En el tratamiento por método CTMC de tres cuerpos, diferentes autores trabajaron en el desarrollo de funciones de espacio de fase que recuperan la distribución de electrones de la mecánica cuántica para $H(1s)$ (Hardie y Olson, 1983; Cohen, 1985; Otranto y col., 2004; Cariatore, Otranto y Olson, 2015, 2016). Restan por realizar análisis similares para $He(1s^2)$ en el contexto de los modelos aquí evaluados. Por el contrario, el canal SC parece ser menos sensible al conjunto de parámetros empleados, lo que destaca el hecho de que este canal se alimenta con eventos con parámetros de impacto internos.

Los resultados de las razones de secciones eficaces de SI y SC para colisiones de C^{6+} y O^{8+} con He sugieren que una descripción correcta del primer y segundo potencial de ionización podría ser particularmente relevante a medida

que aumenta la carga del proyectil.

En cuanto a los resultados de secciones eficaces simple diferencial como función del momento transversal p_t de iones de retroceso para SC sugieren que el modelo EB-CTMC proporciona una mejor descripción de los datos experimentales disponibles, en comparación con el modelo HC-CTMC. Para SI, ambos modelos proporcionan resultados similares que se encuentran en muy buena concordancia con los datos experimentales disponibles.

Los resultados presentes para los procesos DI sugieren que a energías intermedias el proyectil deja huellas claras del papel que desempeña en las geometrías de emisión y que evidencian la naturaleza de cuatro cuerpos del estado final en el continuo. En este punto, serían bienvenidos resultados experimentales a mayor nivel de diferenciabilidad para el proceso DI.

Ionización múltiple de H₂O por impacto de iones pesados

En las últimas décadas, se ha observado un marcado aumento en las aplicaciones de las terapias por haces de protones, partículas alfa e iones de carbono, en comparación con otros tratamientos que emplean rayos X o haces de electrones. Esta ventaja se debe a que un haz de iones permite la administración de dosis en una región altamente localizada en células tumorales y al mismo tiempo minimiza la radiación en los tejidos sanos circundantes.

En lo que respecta a los procesos físicos y químicos que ocurren durante la irradiación de una célula tumoral con un haz de iones, se puede decir que se trata de un proceso de múltiples escalas temporales: los procesos de colisión que conducen a la producción de electrones a través de ionización directa, transporte de electrones secundarios y efecto Auger ocurren en escalas de tiempo $< 10^{-15}$ s y representan el inicio del proceso. La fragmentación y la recombinación caracterizan la etapa química posterior ($10^{-15} - 10^{-12}$ s). En este punto, se ha logrado el daño biológico sobre la zona objetivo y siguen las etapas bioquímicas y biológicas. En estas etapas, las células afectadas intentarán reparar su daño con éxito variable según la extensión y el origen del daño. En la actualidad, se acepta ampliamente que las roturas de doble cadena en el ADN conducen a una mayor muerte celular. Sin embargo, los mecanismos físicos que conducen a roturas de cadenas dobles y múltiples siguen siendo desconocidos. Por lo tanto, una clara comprensión de los mecanismos de emisión de electrones que actúan durante el proceso de colisión parece, desde un punto de vista físico, un paso necesario para mejorar la comprensión básica sobre este tema.

En este sentido, diversos estudios han sido abordados tanto desde el punto de vista experimental como teórico. Para el primer caso existen datos considerables para la ionización de moléculas de agua por impacto de protones como los trabajos pioneros de Rudd, Toburen y otros durante las décadas de 1970 y 1980 (Toburen, Wilson y col., 1980; Rudd, Goffe y col., 1985; Bolorizadeh y Rudd, 1986; Rudd, Kim y col., 1992). En las últimas décadas investigadores de la Universidad de Carolina del Este han llevado investigaciones similares para un blanco de agua en estado sólido (Toburen, McLawhorn y col., 2010; Shinpaugh y col., 2012). La importancia de estos trabajos realizados con haces de protones sobre moléculas de agua radica en que aproximadamente el 60 % del cuerpo humano está compuesto por esta sustancia. Recientemente, se ha puesto a disposición un conjunto limitado de datos experimentales para iones más pesados y relevantes para la radioterapia y sus aplicaciones (Ohsawa y col., 2005; Dal Cappello y col., 2009; Bhattacharjee, Biswas y col., 2017; Bhattacharjee, Bagdia y col., 2018). Estos datos juegan un papel importante como puntos de referencia para cualquier cálculos que deseen realizarse. Sin embargo, ninguno de éstos presenta espectros de electrones emitidos que consideren la importancia de la ionización múltiple. Desde el punto de vista teórico, la mayoría de los cálculos que se han realizado fueron dentro de formulaciones de un electrón activo (Illescas y col., 2011; Liamsuwan y Nikjoo, 2013; Bhattacharjee, Biswas y col., 2017; Bhattacharjee, Bagdia y col., 2018) y se han enfocado principalmente en estimaciones de secciones eficaces de ionización neta limitadas a procesos de doble remoción electrónica. Estudios similares se han llevado a cabo en otros blancos moleculares de interés para el programa de terapia por haces de iones, tales como las cuatro bases nitrogenadas del ADN. En estos casos, las secciones eficaces atómicas de los átomos que componen estas moléculas se han sumado con los correspondientes coeficientes de población electrónica proporcionados por los códigos de estructura mecánico-cuántica (Galassi y col., 2012; Champion, Quinto y col., 2015; L. Sarkadi, 2016). Hasta donde se sabe, el único modelo teórico que ha considerado un tratamiento multielectrónico del proceso de colisión fue propuesto por Abbas y col. (2008) y se conoce como método de sobre barrera de potencial clásica CTMC (*classical overbarrier*, COB-CTMC). Este modelo lleva a cabo el tratamiento de la remoción electrónica múltiple mediante la creación de electrones virtuales a medida que el proyectil se acerca al blanco molecular y se verifica que la energía electrónica supera

la barrera de potencial producida. No obstante, los blancos moleculares en este modelado se simplifican a blancos atómicos de un solo centro, y los electrones virtuales interactúan con el centro iónico y los otros electrones por medio de potenciales de Coulomb.

En este capítulo, se presentan secciones eficaces para colisiones de iones con estados de carga $Z_P = 6+, 8+$ y $13+$ y blanco de H_2O para una energía relevante en el pico de Bragg, donde se produce el máximo daño en medios biológicos y se disponen de datos experimentales específicos. Los iones seleccionados son comúnmente utilizados en terapias o investigaciones para tratamiento del cáncer mediante haces de iones. Los cálculos presentados en este capítulo emplean información de la estructura de la molécula de H_2O y sus iones, y se basan en una adaptación del método CTMC que incluye todos los electrones de valencia del blanco molecular con el fin de evaluar procesos de ionización múltiple. Es importante destacar que las energías de interés cercanas a la región del pico de Bragg conducen a un parámetro de Bohr grande, esto es $Z_P/v_P > 0.5$, por lo que se espera que los métodos teóricos perturbativos de un electrón activo, como la aproximación de Born y sus variantes, se encuentren fuera de su región de validez.

4.1. Ad-CTMC

4.1.1. Descripción del blanco molecular

Para predecir el rol que desempeña la ionización múltiple se desarrolló una extensión del método CTMC de 12 cuerpos en su formulación microcanónica que se denomina Ad-CTMC. Las ecuaciones de Hamilton se resuelven numéricamente para el proyectil, los tres centros moleculares que conforman la molécula y los ocho electrones de valencia que *no interactúan entre sí*. Para ello se implementó el método de Runge-Kutta-Gill con paso adaptativo. Las tres cargas nucleares del blanco molecular se disponen según su configuración de equilibrio con una distancia entre átomos de hidrógeno y oxígeno de $r_{OH} = 1.814$ a.u. y un ángulo entre los enlaces O–H igual a 106.5° , cantidades que se mantuvieron fijas durante la simulación. Cada uno de los

ochos electrones interactúan con los tres centros a través de un potencial multicéntrico dado por,

$$V_{e-\text{H}_2\text{O}}(r) = V(r_{e\text{O}}) + V(r_{e\text{H}_1}) + V(r_{e\text{H}_2}), \quad (4.1)$$

que representa la suma de términos correspondientes a la interacción de cada electrón con los centros de oxígeno e hidrógenos. Cada uno de ellos es igual a,

$$V(r_{e\text{O}}) = -\frac{8}{r_{e\text{O}}} + \frac{(N_{\text{O}} - 1)(1 - e^{-\alpha_{\text{O}}r_{e\text{O}}})}{r_{e\text{O}}}, \quad (4.2)$$

$$V(r_{e\text{H}}) = -\frac{1}{r_{e\text{H}}} + \frac{(N_{\text{H}} - 1)(1 - e^{-\alpha_{\text{H}}r_{e\text{H}}})}{r_{e\text{H}}}. \quad (4.3)$$

Este potencial multicéntrico describe la interacción entre un electrón y el campo medio creado por los núcleos y el resto de los electrones de la molécula. En las Ecs. (4.2) los parámetros correspondientes $N_{\text{O}} = 8.18$, $N_{\text{H}} = 1.91$, $\alpha_{\text{O}} = 3.06$ y $\alpha_{\text{H}} = 5.07$ se determinan mediante un procedimiento de ajuste de cuadrados mínimos sobre el potencial anisotrópico molecular derivado de los orbitales moleculares $\varphi_j(r)$ proporcionados por (Moccia, 1964) y que está dado por,

$$V_{\text{H}_2\text{O}}^i(r) = -\sum_{l=1}^3 \frac{Z_l}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_l|} + \sum_{j=1}^{N_{\text{MO}}} N_{ij} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (4.4)$$

En la expresión (4.4), Z_l representa las cargas nucleares de los átomos que conforman la molécula y \mathbf{R}_l sus respectivas posiciones. El índice j de la sumatoria anterior recorre los orbitales moleculares de valencia (1 b_1 , 3 a_1 , 1 b_2 , 2 a_1) y $N_{ij} = 2$ para $i \neq j$ y $N_{ij} = 1$ para $i = j$. El procedimiento de cuadrados mínimos realizado proporciona el mejor ajuste general que minimiza la dispersión global

$$\chi^2 = \chi_{1b_1}^2 + \chi_{3a_1}^2 + \chi_{1b_2}^2 + \chi_{2a_1}^2,$$

en una caja cúbica de 40.0 a.u. de lado centrada en el átomo de O.

Los electrones en el blanco molecular se reordenan inicialmente seleccionando aleatoriamente los ángulos polares θ_r y ϕ_r que caracterizan su vector de posición \mathbf{r} con respecto al centro atómico O. Luego, la distancia radial máxima r_0 en esa orientación particular se obtiene a través de la condición clásica del punto de retorno, $E_i - V_{e-\text{H}_2\text{O}}(r_0, \theta_r, \phi_r) = 0$. Esta distancia r_0 varía

Tab. 4.1.: Orbitales moleculares y potenciales de ionización para iones H_2O^{q+} para transiciones verticales calculadas con GAMESS con base 3-21G y un esquema UHF (Schmidt y col., 1993).

Estado de carga	OM	N° de electrones en OM	Potencial de ionización (eV)
H_2O	1 b ₁	2	12.98
	3 a ₁	2	14.41
	1 b ₂	2	18.65
	2 a ₁	2	35.94
H_2O^+	1 b ₁	1	29.44
	3 a ₁	2	30.66
	1 b ₂	2	33.46
	2 a ₁	2	52.24
H_2O^{2+}	3 a ₁	2	44.56
	1 b ₂	2	48.47
	2 a ₁	2	65.30
H_2O^{3+}	3 a ₁	1	65.49
	1 b ₂	2	66.12
	2 a ₁	2	83.06
H_2O^{4+}	1 b ₂	2	84.56
	2 a ₁	2	98.96
H_2O^{5+}	1 b ₂	1	109.67
	2 a ₁	2	121.68
H_2O^{6+}	2 a ₁	2	140.72
H_2O^{7+}	2 a ₁	1	167.34

según la energía de enlace E_i de cada electrón. En el presente caso, estos corresponden a los potenciales de ionización de los orbitales moleculares de valencia 1 b₁, 3 a₁, 1 b₂ y 2 a₁ que se indican en la Tabla 4.1.

Los valores de r para esta orientación particular se limitan al intervalo $0 < r < r_0$ y se obtienen siguiendo el procedimiento microcanónico estándar (Reinhold y Falcón, 1986). Por medio de la conservación de la energía se determina los momentos p_i de los electrones. En este punto quedan definidas las condiciones iniciales del blanco molecular y, por lo tanto, preparado para iniciar la simulación de la colisión con el ion proyectil.

4.1.2. Interacción proyectil con blanco molecular

A través de la simulación, el proyectil interactúa con los ocho electrones, los dos protones y el ion O^{6+} . Para éste último se emplea un potencial desarrollado por Green y col. (1969) a partir de cálculos de Hartree-Fock y generalizado por Garvey y col. (1975) y es igual a,

$$V_j(r) = Z_i \frac{Z_j - (N_j - 1)(1 - \Omega_j(r))}{r}, \quad (4.5)$$

$$\Omega_j(r) = \left[\left(\frac{\eta_j}{\xi_j} \right) (e^{\xi_j r} - 1) + 1 \right]^{-1}. \quad (4.6)$$

Este potencial consiste en la suma de un potencial asintótico de Coulomb en el que la carga nuclear Z_j es apantallada por $(N_j - 1)$ electrones y un término de corto alcance que mejora la descripción de la región interior donde el apantallamiento es más débil. Los valores correspondientes para el caso de O^{6+} son $Z_O = 8$, $N_j = 3$, $\xi = 7.046$ y $\eta = 5.161$. Como resultado el proyectil interactúa con el núcleo de oxígeno con una carga asintótica de +6 y, en el corto alcance, con carga +8.

4.1.3. Reconfiguración del blanco ionizado

En la literatura existen trabajos previos que han utilizado diferentes modelos de CTMC y han incorporado n electrones en el blanco del sistema de colisión (Olson, Ullrich y Schmidt-Böcking, 1987; Olson, Ullrich y Schmidt-Böcking, 1989; Cariatore y Otranto, 2013). Por un lado, los modelos de colisión basados en el esquema de electrones independientes (IE) suponen que los electrones están ligados al blanco con energías de ionización fijas que se corresponden con el orbital molecular del estado fundamental al que pertenecen. En este enfoque, la densidad de electrones vista por el proyectil es correcta, pero se subestima la deposición de energía necesaria para producir una remoción electrónica múltiple. Un esquema que trata de corregir esta deficiencia es el que considera energías secuenciales para electrones del blanco (SEQ). En este caso, la remoción electrónica múltiple se produce mediante la deposición adecuada de energía por parte del proyectil. No obstante, en este modelo la densidad electrónica del estado fundamental se subestima. En

esta tesis se ha diseñado una metodología que intenta reproducir la correcta densidad electrónica para los orbitales moleculares de valencia, al mismo tiempo que se asegura una adecuada deposición de energía por parte del proyectil en los procesos de remoción electrónica múltiple.

Esta metodología consiste en controlar durante cada paso de la simulación la energía de cada uno de los electrones en relación con el centro de masa del blanco iónico. Si uno de los estos electrones adquiere una energía positiva con respecto a dicho centro, los que permanecen ligados se reordenan automáticamente con los potenciales de ionización correspondientes al ion H_2O^+ suponiendo una transición vertical para la molécula. Estos electrones conservan su momento y se reubican espacialmente para adaptarse al nuevo potencial de ionización. Al hacerlo, se puede realizar un seguimiento del impulso transferido por el proyectil al ion del blanco en retroceso. Además, el parámetro N_O de los electrones aún ligados se reduce en una unidad para permitirles ver una carga asintótica global igual a +2. Este procedimiento se repite a medida que se emiten nuevos electrones desde el blanco. En la Tabla 4.1 se muestran las estructuras electrónicas de los iones H_2O^{q+} y potenciales de ionización respectivos proporcionados por el código GAMESS. Éste se basa en una combinación lineal de funciones gaussianas centradas en los diferentes núcleos atómicos que conforman la molécula (base 3-21G) en un tratamiento Hartree-Fock sin restricciones (UHF, por sus siglas en inglés) (Schmidt y col., 1993).

Es importante notar que la presente metodología pretende modelar la dinámica de ionización múltiple en una escala de tiempo de colisión ($\sim 10^{-17}$ s) que es mucho más corta que la escala de tiempo necesaria para la fragmentación o disociación molecular ($\sim 5 \times 10^{-15}$ s). En este contexto, los estados iónicos $(\text{H}_2\text{O})^{q+}$ mencionados en la Tabla 4.1 no pretenden representar estados iónicos estables, sino que indican los estados de carga del blanco durante las transiciones verticales secuenciales que experimenta. Dentro del intervalo de energías de impacto considerado en este estudio, la remoción directa de q electrones ocurre en una escala de tiempo en la que las distancias interatómicas no tienen suficiente tiempo de readaptarse. Como resultado, en toda la simulación, estas distancias se mantienen fijas. Con el fin de obtener información acerca de los espectros energéticos de los fragmentos generados por la colisiones entre moléculas de H_2O e iones pesados, se han diseñado metodologías que combinan los modelos de explosión Coulombiana con la

dinámica de CTMC (Wolff y col., 2016). Sin embargo, este tipo de estudio no será abordado en el presente capítulo.

Finalmente, una vez que el proyectil se aleja de la región de colisión y no causa perturbaciones significativas, la integración de las ecuaciones de Hamilton se detiene y las energías y los ángulos de los electrones emitidos se calculan a partir del valor asintótico de sus momentos. Este conjunto de datos se recopila y utiliza para calcular las secciones eficaces simples diferenciales (SESDs) en función de la energía ε y ángulo θ del electrón emitido, de acuerdo a las Ecs. (4.7).

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma}{d\varepsilon} &= \frac{N_{\text{ion}}(\varepsilon)}{N_{\text{tot}}} \frac{1}{\Delta\varepsilon} \pi b_{\text{max}}^2, \\ \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{N_{\text{ion}}(\theta)}{N_{\text{tot}}} \frac{1}{\Delta\Omega} \pi b_{\text{max}}^2.\end{aligned}\quad (4.7)$$

Para analizar las capacidades de la presente metodología, en la siguiente sección se comparan los resultados de ionización pura con los datos experimentales disponibles.

4.2. Resultados

4.2.1. Sección eficaz simple diferencial

En la Figura 4.1 se muestran las secciones eficaces simples diferenciales (SESD) en energía y ángulo de electrón emitido para colisiones de 4 MeV/u C^{6+} y Si^{13+} y 3.75 MeV/u O^{8+} en H_2O . Los cálculos actuales se comparan con los datos experimentales y CDW-EIS de Bhattacharjee, Biswas y col. (2017) y Bhattacharjee, Bagdia y col. (2018). Como era de esperar, se ha encontrado que los canales de intercambio de carga y transfer-ionization son insignificantes a estas energías de impacto. A bajas energías de los electrones emitidos, y para los tres proyectiles considerados, el espectro está claramente dominado por el proceso de simple ionización. Esta región de energía está poblada principalmente de electrones que surgen en colisiones suaves y parámetros impacto externos. Se espera que los resultados teóricos actuales subestimen esas contribuciones a estas grandes energías de impacto en función de su

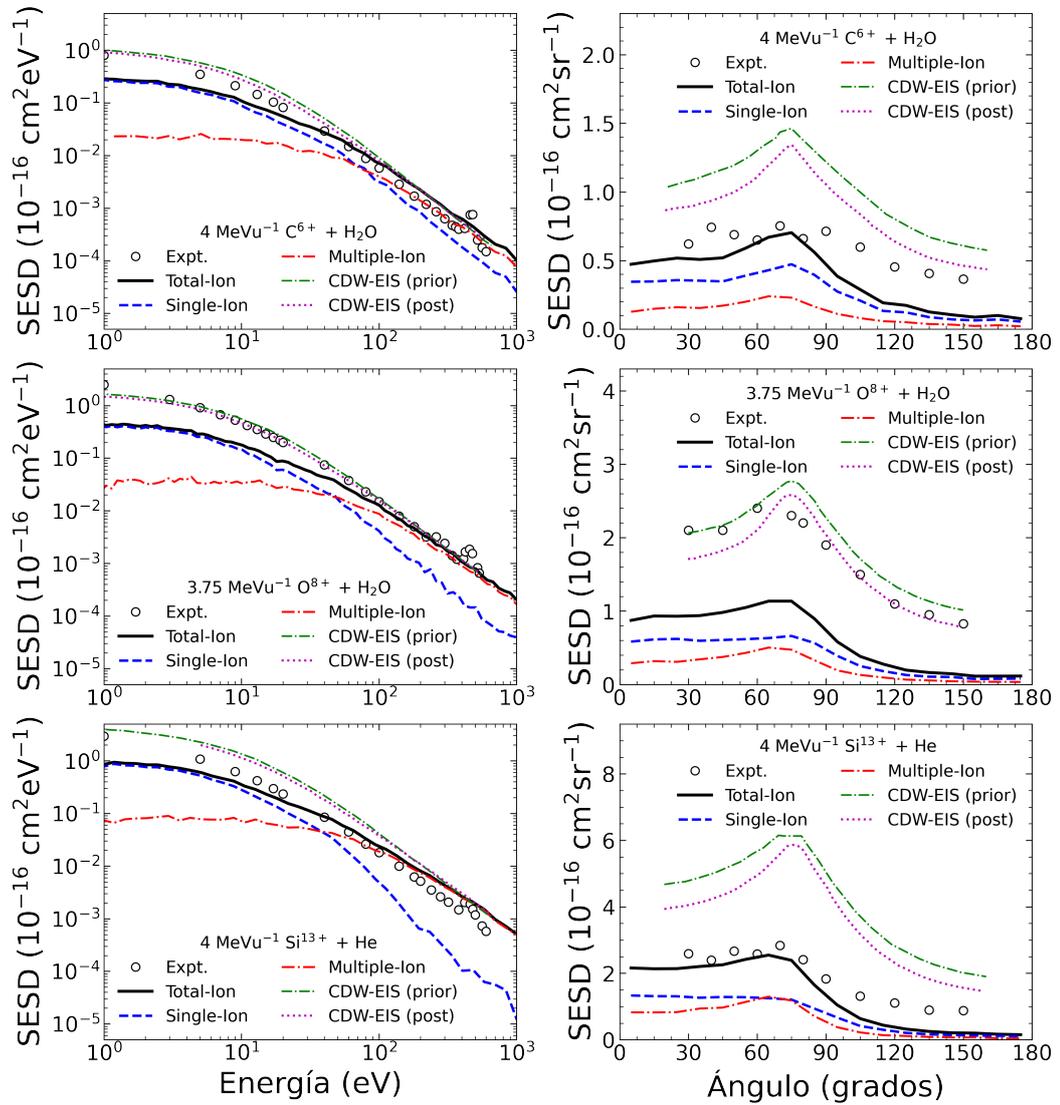


Fig. 4.1.: SEDS en función de la energía y ángulo del electrón emitido en procesos de ionización de H_2O por impacto de iones C^{6+} (a y b), O^{8+} (c y d) y Si^{13+} (e y f). Las energías de impacto de los iones de C^{6+} y Si^{13+} es igual 4 MeV/u mientras que para O^{8+} es igual a 3.75 MeV/u. Los datos experimentales y los resultados de CDW-EIS son los reportados por Bhattacharjee, Biswas y col. (2017) y Bhattacharjee, Bagdia y col. (2018).

naturaleza clásica, como se detallará más tarde. A medida que se avanza hacia las regiones de energía de emisión intermedia a alta, se encuentra que la ionización múltiple domina a partir de energías de 70 eV, 50 eV y 40 eV respectivamente. Con respecto a las distribuciones angulares de los electrones emitidos, la ionización simple proporciona la principal contribución, aunque los canales de múltiple son significativos. La estructura del pico binario, claramente visible en el rango de 60° a 90° , está presente en ambos mecanismos para C^{6+} . Sin embargo, a medida que aumenta la carga del proyectil, se observa que el proceso de ionización múltiple se vuelve responsable de la estructura del pico. En este caso, la ionización simple proporciona un decrecimiento suave para ángulos superiores a unos 80° aproximadamente.

Los resultados experimentales de Bhattacharjee, Biswas y col. (2017) sugieren que las secciones eficaces netas totales σ_{net} ($\sigma_{\text{net}} = \sigma_{\text{1ion}} + 2\sigma_{\text{2ion}} + 3\sigma_{\text{3ion}} + \dots$) siguen una ley de escala $\sim Z_P^n$ con $n < 2$. De hecho, se sugirió para n un valor de $n = 1.7 \pm 0.1$. Los resultados presentes realizados con el método Ad-CTMC para σ_{net} y ajustados en una amplia gama de valores Z_P predicen un valor n de 1.7 en concordancia con las observaciones experimentales. Esto se muestra en la Figura 4.2, donde se observa que los proyectiles livianos evidencian una ligera desviación de esta forma funcional.

Para examinar más de cerca las implicaciones de esta ley de escala obtenida

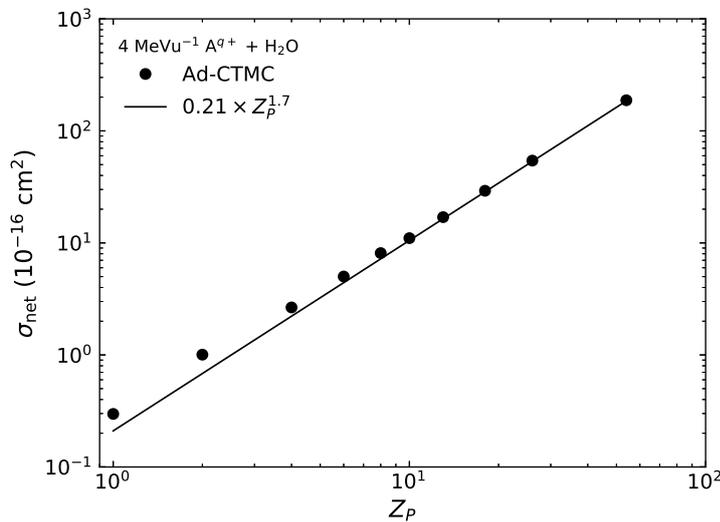


Fig. 4.2.: Sección eficaz total de ionización neta σ_{net} como función de la carga del proyectil Z_P . La línea representa el mejor ajuste obtenido con una ley de potencia de tipo Z_P^b .

al nivel de la sección eficaz neta total, en la Figura 4.3.a se muestra el *scaling* de la SEDS en energía para los tres proyectiles considerados en este capítulo. Estas secciones eficaces se comparan con las SEDS reportadas, ya sean experimentales o teóricas. Dado que los datos de O^{8+} se han medido a una energía de impacto de 3.75 MeV/u, se espera que las secciones eficaces sean mayores que las correspondientes a 4 MeV/u. Por lo tanto, para los datos experimentales de O^{8+} se utiliza un factor de corrección de 0.58 que surge de la interpolación de las secciones eficaces netas σ_{net} de C^{6+} y Si^{13+} reportadas a energías de impacto de 4 MeV/u. Las contribuciones separadas de los mecanismos de ionización simple y múltiple se analizan en la Figura 4.3.b. Se puede observar que ambos mecanismos presentan una clara dependencia con la carga del proyectil Z_P a pesar de que estas diferencias desaparecen una vez sumadas. Estos resultados indican que la ionización múltiple gana relevancia frente a la simple a medida que aumenta Z_P , especialmente en las emisiones de electrones energéticos ($\gtrsim 50$ eV).

4.2.2. Distribución en parámetro de impacto y estado de carga del ion molecular en retroceso

La dependencia del parámetro de impacto para los procesos de simple y múltiple ionización predichos por el modelo Ad-CTMC se muestra en la Figura 4.4 para los tres proyectiles en estudio. Se observa que la ionización simple y múltiple dominan diferentes regiones de parámetros de impacto. El primer caso se puede asociar a los parámetros de impacto más grandes, en cuyo caso la transferencia de momento del proyectil es baja. En cambio, en los procesos de múltiple ionización se asocian a parámetros de impacto interno, en los que el proyectil transfiere un impulso mucho mayor a los electrones emitidos o al ion molecular en retroceso. Se debe notar que la unitariedad se conserva en los cálculos aquí presentes en el rango de parámetros de impacto bajos. Este no sería el caso de los cálculos de un electrón que simplemente suman las contribuciones de los orbitales moleculares calculadas por separado.

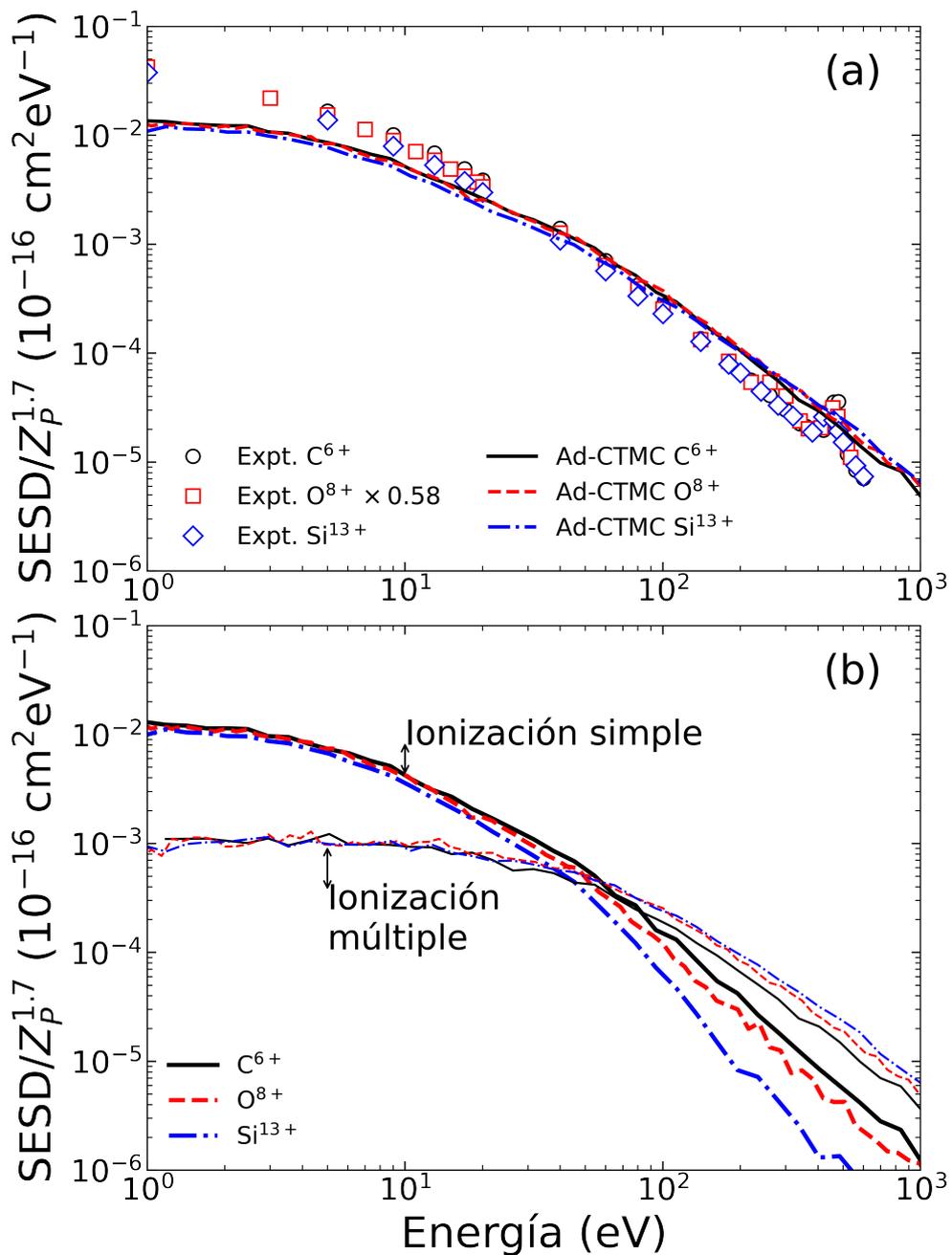


Fig. 4.3.: Escaleo de las SESD como función de la energía de los electrones emitidos en procesos de ionización de H_2O por impacto de iones C^{6+} , O^{8+} y Si^{13+} . Las energías de impacto de los iones de C^{6+} y Si^{13+} es igual 4 MeV/u mientras que para O^{8+} es igual a 3.75 MeV/u. Los datos experimentales y los resultados de CDW-EIS son los reportados por Bhattacharjee, Biswas y col. (2017) y Bhattacharjee, Bagdia y col. (2018).

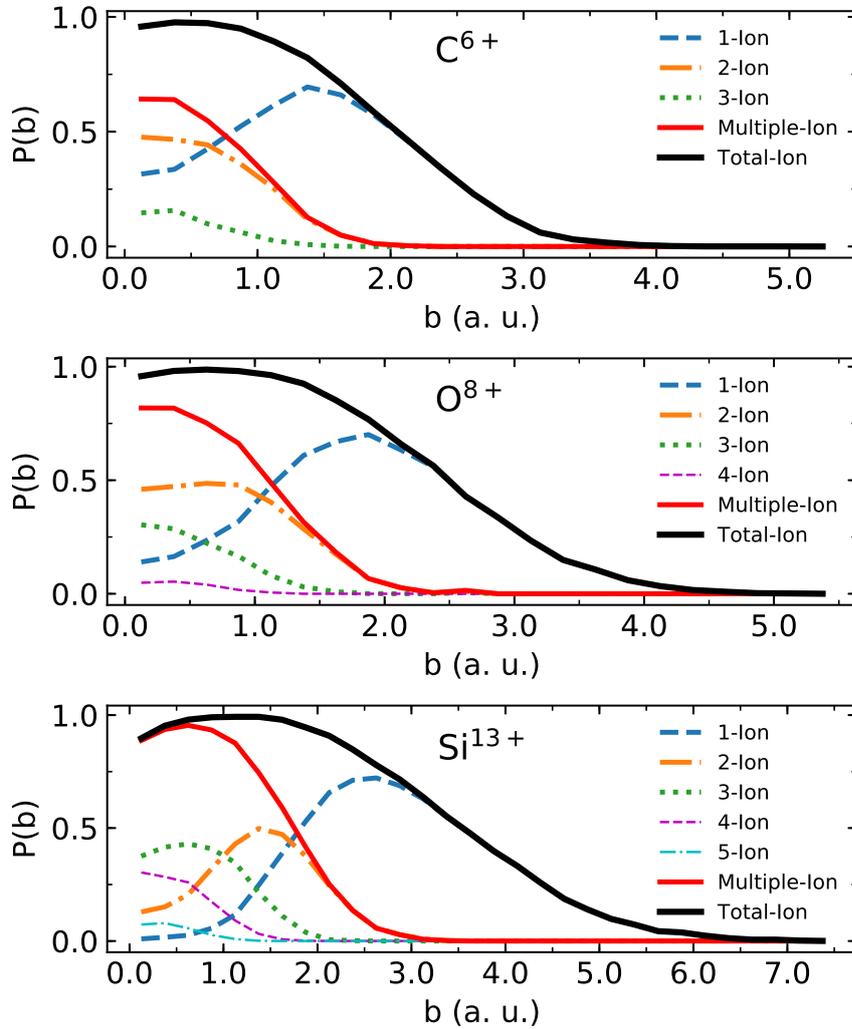


Fig. 4.4.: Probabilidad de los procesos de ionización simple y múltiple como función del parámetro de impacto en colisiones de iones de C^{6+} , O^{8+} y Si^{13+} con moléculas de H_2O . Las contribuciones de los procesos 1-Ion a 4-Ion se muestran explícitamente junto con las correspondientes a la ionización múltiple (Múltiple-Ion) y la ionización total (Total-Ion).

En la Figura 4.5 se muestra la fracción del estado de carga del ion molecular en retroceso o sus fragmentos calculados con el modelo Ad-CTMC. Como era de esperar, el proceso de ionización simple proporciona la contribución dominante. Las contribuciones de ionización múltiple disminuyen con el grado de ionización en todos los casos. Sin embargo, parece claro que a medida que aumenta la carga del proyectil aparece una estructura en forma de hombro. Esta tendencia se ha observado previamente en experimentos relacionados con la ionización múltiple de átomos de Ar por iones desnudos (Müller y col., 1986). El argón tiene energías de ionización y número de electrones de valencia similares en su capa m en comparación con la molécula de H_2O . Los resultados del impacto de los iones N^{7+} y Fe^{15+} a 1.4 MeV/u también se muestran en la Figura 4.5. Para rastrear el origen físico de esta estructura, se inspecciona nuevamente las distribuciones de los parámetros de impacto de los tres proyectiles. Como sugiere la Figura 4.4, a medida que aumenta Z_P , aumenta el rango de parámetros de impacto dentro del cual tiene lugar la ionización múltiple. Además, la doble ionización, que es claramente dominante sobre los mecanismos de ionización múltiple de mayor grado en todo el rango b para valores bajos de Z_P , se observa que alcanza un máximo y disminuye en intensidad para los parámetros de impacto interno. Como resultado, los grados de ionización más altos dominan la ionización múltiple en regiones internas de b . En términos de fracciones de estado de carga del ión molecular en retroceso, la estructura en forma de hombro pone en manifiesto el papel cada vez mayor de los mecanismos de ionización múltiples al aumentar el valor de la carga del proyectil incidente Z_P . Hasta dónde se sabe no hay datos para comparar directamente las predicciones para las distribuciones de carga del blanco retroceso aquí presentes, sin embargo, los datos de Ar de Müller y col. (1986) muestran tendencias similares a los valores calculados para dar crédito a éstas conclusiones.

4.2.3. Energía de los electrones secundarios

Finalmente, en esta sección se evalúan los espectros de energía de los electrones secundarios generados por los sistemas de colisión en estudio. Esta es probablemente la contribución más relevante que el campo de las colisiones atómicas y moleculares puede proporcionar para una simulación física preci-

sa de un procedimiento médico de irradiación. La información necesaria en este caso es el número de electrones producidos por unidad de longitud de la trayectoria del ion y sus distribuciones de energía. Se espera que estimaciones precisas de estas cantidades conduzcan a modelos numéricos mejorados con respecto a la etapa de transporte y, en consecuencia, a una descripción más realista de la extensión de la dosis.

La energía promedio de los electrones secundarios está dado por la Ec. (4.8),

$$W_{\text{ave}}(E_0) = \frac{1}{\sigma(E_0)} \int dW W \frac{d\sigma(W, E_0)}{dW}, \quad (4.8)$$

donde W es la energía del electrón secundario, $d\sigma(E_0)/dW$ es la sección eficaces de ionización simple diferencial, $\sigma(E_0)$ su correspondiente sección eficaz total cuando la energía del proyectil incidente es E_0 .

Previamente, se han utilizado expresiones semiempíricas para proporcionar una estimación de $d\sigma/dW$ para ionización simple en colisiones con protones (Rudd, Kim y col., 1992; Surdutovich, Obolensky y col., 2009; Solov'yov, 2017). En estas estimaciones la carga del proyectil se encuentra como un factor multiplicativo Z_p^2 que, para proyectiles completamente desnudos, puede

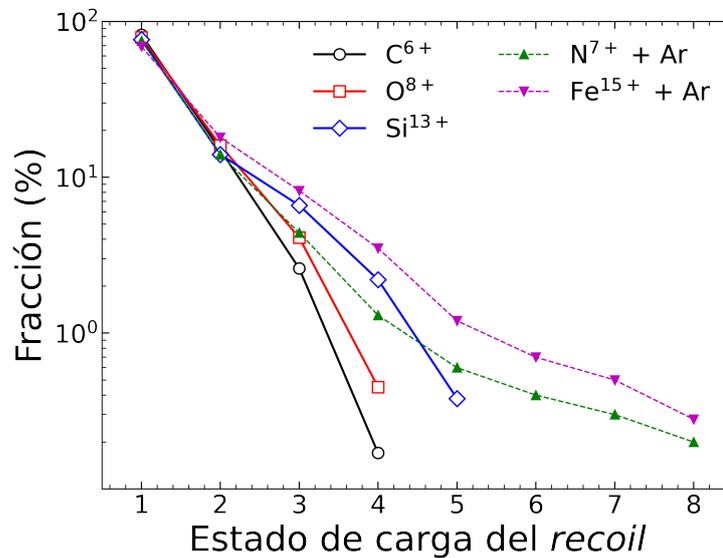


Fig. 4.5.: Fracciones de estado de carga de la molécula de H_2O en retroceso (*recoil*) y sus fragmentos tras el impacto de C^{6+} , O^{8+} y Si^{13+} a 4 MeV/u. Se muestran los datos reportados por Müller y col. (1986) para impacto de iones de N^{7+} y Fe^{15+} a 1.4 MeV/u para un análisis comparativo.

representar la carga del núcleo o algún valor efectivo de ésta para dar cuenta indirectamente de los procesos de transferencia de carga (Barkas, 1963). Como resultado, W_{ave} es independiente de la carga del proyectil y una mayor sección eficaz se relacionada con una mayor cantidad de electrones emitidos. Los resultados presentes contradicen esta imagen. Como se dijo anteriormente, la emisión de electrones simples y múltiples puede estar asociada a diferentes rangos de parámetros de impacto y, en consecuencia, a diferentes transferencias de cantidad de movimiento por parte del proyectil. Los electrones de baja energía son característicos de las colisiones con parámetros de impacto grandes y que implican bajas transferencias de momento, mientras que en las colisiones con iones de parámetros de impacto bajos proporcionan eventos de ionización múltiple, para los cuales la transferencia de momento del proyectil es máxima, y con ello, la posibilidad de emisión electrones energéticos. Estas afirmaciones son corroboradas por las contribuciones de ionización simple y múltiple al SESD que se muestran en las Figuras 4.1 y 4.3. Si bien se espera que el tratamiento aquí presente sea más apropiado para energías de impacto intermedias, los datos experimentales disponibles corresponden al régimen de MeV/u. En ese contexto, el presente modelo clásico predice un comportamiento $1/E_0$ para las secciones eficaces en lugar del logaritmo $\log(E_0)/E_0$ propio de los tratamientos cuánticos. La diferencia se debe a la subestimación clásica de la probabilidad de ionización que provee el método CTMC para bajas transferencias de momento del proyectil en comparación con la que provee la primera aproximación de Born (FBA, *First Born Approximation*) (Kaganovich y col., 2006). Como resultado, se subestima la emisión de electrones de baja energía como puede inferirse de las figuras 4.1 y 4.3.a. Para corregir esta subestimación de los procesos de simple ionización, se propone el siguiente término de corrección,

$$\frac{d\sigma_{\text{corr}}(W, E_0)}{dW} = \sum_{i=\text{MO}} N_e \left(\frac{d\sigma_{\text{FBA}}(W, E_0)}{dW} - \frac{d\sigma_{\text{CTMC}}(W, E_0)}{dW} \right) \quad (4.9)$$

donde $N_e = 2$ es el número de electrones en cada orbital molecular. Este término incorpora la diferencia entre las SESD del método FBA y del CTMC considerando blancos hidrogenoides con cargas efectivas para los diferentes orbitales moleculares.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.6 y se considera que proporcionan una descripción mejorada de los datos experimentales en com-

Tab. 4.2.: Sección eficaz total para procesos de ionización σ_{net} en 10^{-15} cm² para los tres sistemas estudiados. Los resultados del método CTMC incluyen la contribución que surge del término de corrección de la Ec. (4.9).

Proyectil	Expt.	Ad-CTMC+corr.	CDW-EIS (prior)	CDW-EIS (post)
4 MeV/u C ⁶⁺	0.72	0.89	1.25	1.06
3.75 MeV/u O ⁸⁺	2.03	1.65	2.4	2.1
4 MeV/u Si ¹³⁺	2.31	3.74	5.09	4.33

paración con las predicciones clásicas puras, especialmente para las bajas transferencias de momento del proyectil. A medida que aumenta la energía de los electrones emitidos (y, en consecuencia, la transferencia de momento del proyectil), este término de corrección tiende a cero, lo que indica claramente que CTMC y FBA tienden a estar en acuerdo. Se ha verificado que el término de corrección de la Ec. (4.9) cumple con el scaling en $Z_P^{1.7}$ para las SEDS en energías dando apoyo a las afirmaciones previas. En la Tabla 4.2 se comparan el efecto de incluir este término de corrección a las secciones eficaces totales de ionización neta σ_{net} , con los valores experimentales reportados y las predicciones de los modelos CDW-EIS en sus formas *prior* y *post* (Bhattacharjee, Biswas y col., 2017; Bhattacharjee, Bagdia y col., 2018). Las energías medias de emisión de electrones secundarios resultantes W_{ave} para colisiones de 4 MeV/u C⁶⁺ y Si¹³⁺ y 3.75 MeV/u O⁸⁺ en H₂O se muestran en la Tabla 4.3. Las contribuciones derivadas de los procesos de ionización simple (incluyendo al término de corrección (4.9)) y múltiple se presentan junto con las obtenidas para la ionización total resultante. El valor de W_{expt} experimental obtenido de los datos informados (Bhattacharjee, Biswas y col., 2017) también se incluye para comparar a nivel de ionización total. A medida que aumenta la carga del proyectil, la energía promedio W_{ave} de procesos de ionización simple disminuye mientras que la correspondiente a los eventos de ionización múltiple aumenta. En términos de la ionización total, y con base en el número limitado de cargas de proyectil exploradas, los resultados no sugieren una tendencia clara en función de Z_P .

Los datos experimentales reportados muestran que los valores de energías promedio para los electrones secundarios que son más bajos que las predichos teóricamente por el modelo Ad-CTMC y la expresión semiempírica de Rudd. Para este último caso, el valor de W_{ave} es aproximadamente 46 eV para proyectiles de C⁶⁺ a 4 MeV/u (Rudd, Kim y col., 1992).

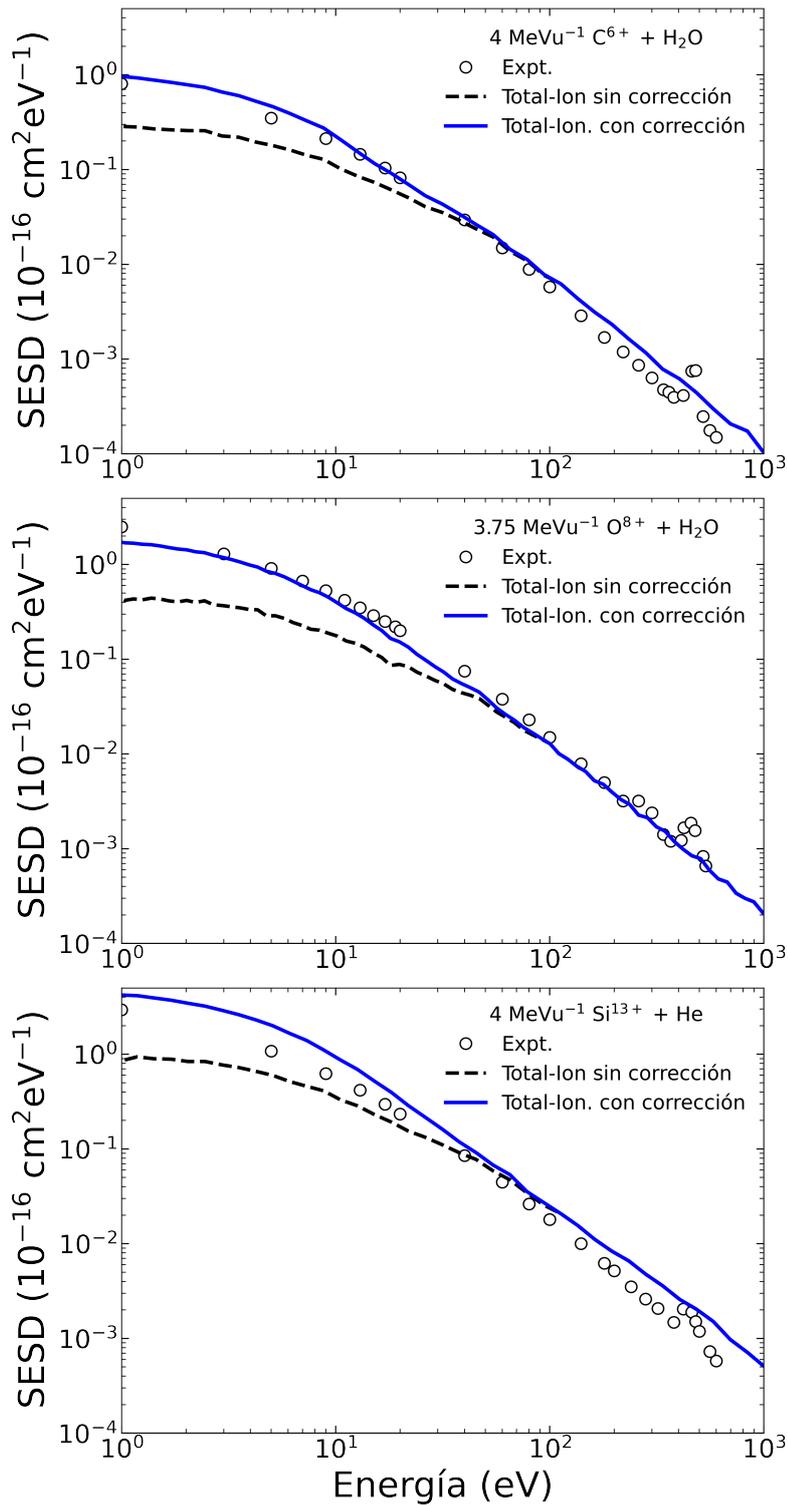


Fig. 4.6.: SEDS más el término de corrección propuesto por le Ec. (4.9) como función de la energía para colisiones de 4 MeV/u C^{6+} , Si^{13+} y 3.75 MeV/u O^{8+} sobre H_2O . Los datos experimentales corresponden a los reportados en Bhattacharjee, Biswas y col. (2017) y Bhattacharjee, Bagdia y col. (2018).

Tab. 4.3.: Energía promedio de los electrones secundarios (en eV) para 4 MeV/u C^{6+} , Si^{13+} y 3.75 MeV/u O^{8+} en colisiones con H_2O . Los datos experimentales se han obtenido por integración numérica de los datos reportados por Bhattacharjee, Biswas y col. (2017) y Bhattacharjee, Bagdia y col. (2018) por medio de la Ec. (4.9).

	C^{6+}		O^{8+}		Si^{13+}	
	Ad-CTMC	Expt.	Ad-CTMC	Expt.	Ad-CTMC	Expt.
Total-ion	49.9	31	56.8	25	50.4	31
Single-ion corregido	25.3	-	20.2	-	12.8	-
Multiple-ion	160	-	214	-	205	-

Cabe señalar que W_{ave} para la ionización total puede aumentar en un factor de 2 si no se consideran los eventos correspondientes a $W < 10$ eV. Esta región energética altamente sensible requiere un cuidado especial desde el punto de vista experimental, ya que el uso de voltajes de pre-aceleración para recolectar electrones lentos puede provocar un efecto lente que aumente el ángulo sólido de aceptación y, en consecuencia, aumentar la sección eficaz de los electrones de baja energía.

Dado que la determinación de valores precisos para W_{ave} es probablemente una de las principales contribuciones que la comunidad de colisiones atómicas y moleculares puede brindar al programa de terapia por haces de iones, una determinación precisa de estas incertidumbres experimentales permitiría implementar procesos de convolución sobre los resultados teóricos disponibles. Se necesita más trabajo para proporcionar una evaluación detallada de esta declaración.

4.3. Conclusiones

En este trabajo se presentó un nuevo modelo adaptativo del método CTMC y que considera explícitamente los ocho electrones de los orbitales de valencia de la molécula de agua. Este modelo ha sido concebido para compensar las conocidas limitaciones de los modelos IE y secuenciales en cuanto a la deposición de energía requerida en eventos de múltiple ionización y la distribución de electrones en los diferentes orbitales moleculares, respectivamente.

Las secciones eficaces simples diferenciales en energía y ángulo se han contrastado con los datos experimentales reportados recientemente. Los resultados presentes sugieren que los procesos de ionización simples y múltiples conducen a espectros de emisión de energía de electrones distintivos que pueden relacionarse con diferentes parámetros de impacto. En consecuencia, se espera que la energía promedio de los electrones secundarios correspondientes a múltiples eventos de ionización sea mayor que la correspondiente a la de los provenientes de mecanismos de simple remoción. Se espera que estas tendencias se acentúen al aumentar los valores de la carga del proyectil Z_P .

Ionización de Uracilo por impacto de iones de C^{6+} con energías de MeV/u

En este capítulo, se extiende el modelo Ad-CTMC para analizar colisiones C^{6+} en uracilo ($C_4H_4N_2O_2$) a energías de impacto de MeV/u. Las secciones eficaces de ionización total y diferenciales se comparan con los datos teóricos y experimentales reportados en la literatura. De manera similar a como se procedió en el capítulo anterior, las contribuciones de los canales de ionización simple y de múltiple se identifican por separado y se muestran explícitamente. Se analizan las similitudes y diferencias de las distribuciones en parámetro de impacto para los procesos de ionización entre las moléculas de uracilo y H_2O , haciendo hincapié en sus geometrías notablemente diferentes. El presente capítulo se organiza como sigue: en la Sección 5.1 se describe la extensión del método Ad-CTMC para el caso bajo estudio. En la Sección 5.2 se presentan las secciones eficaces obtenidas con este método y se comparan con los resultados experimentales y teóricos reportados. Adicionalmente, se analizan las distribuciones de parámetros de impacto para los canales de ionización simples y múltiples. Por último, en la Sección 5.3, se plantean las conclusiones y perspectivas de la presente metodología.

5.1. Ad-CTMC

5.1.1. Descripción del blanco molecular

Dentro del método CTMC, las descripciones multicéntricas para blancos moleculares son escasas. Se han utilizado tratamientos de un electrón activo

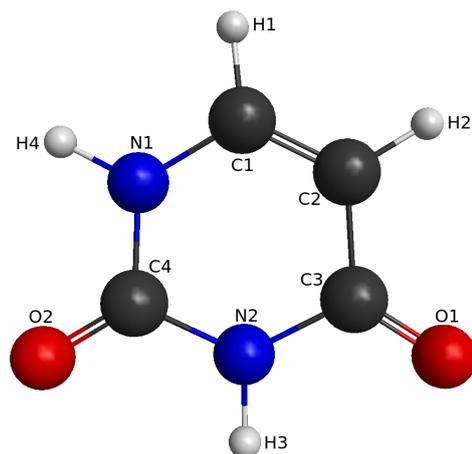


Fig. 5.1.: Descripción geométrica de la molécula de uracilo ($C_4H_4N_2O_2$).

para blancos de H_2O (Illescas y col., 2011; Jorge, Horbatsch, Illescas y col., 2019; Jorge, Horbatsch y Kirchner, 2020), y un enfoque similar ha sido recientemente introducido por Sarkadi para el blanco considerado en este capítulo (L. Sarkadi, 2016). En ambos casos, se considera que el electrón activo evoluciona en el blanco bajo el campo medio creado por los núcleos y el resto de electrones de la molécula a través de un potencial multicéntrico. En adelante, se hará referencia a estos modelos con la sigla 1MC-CTMC. Según nuestro conocimiento, las descripciones multielectrónicas de moléculas solo se han reportado para H_2 (Meng y col., 1989; Wood y Olson, 1999; Hennecart y Pascale, 2005; Alessi y col., 2012), para CO (Cariatore y Otranto, 2013) y para H_2O (Capítulo 4 de la presente tesis).

En el presente método Ad-CTMC, los orbitales moleculares y los potenciales de ionización de la molécula de uracilo son proporcionados por el software GAMESS mediante una combinación lineal de funciones gaussianas centradas en los diferentes centros atómicos que conforman la molécula (base 6-31G**) en un tratamiento restringido de Hartree-Fock (RHF) (Schmidt y col., 1993). En la Figura 5.1 se muestra la descripción geométrica de la molécula de uracilo y se etiqueta cada uno de los constituyentes atómicos. Las expansiones de población de Mulliken para los 21 orbitales considerados en este trabajo se tabulan explícitamente en la Tabla 5.1.

Al comienzo de la simulación, y para cada orbital molecular, se distribuye un electrón entre los centros moleculares en función de las poblaciones de Mulliken. En esta etapa se emplea el procedimiento microcanónico (Reinhold y Falcón, 1986). En este sentido, cada electrón interactúa con un solo centro

j del orbital molecular mientras permanece unido. Esta interacción se representa a través de la parametrización de un potencial desarrollado por Garvey y col. (1975) basados en cálculos de Hartree-Fock,

$$V_{Gq}(r_{ij}) = -\frac{Z_j - (N_j - 1)(1 - \Omega_j(r_{ij}))}{r_{ij}} \quad (5.1)$$

$$\Omega_j(r_{ij}) = \left[\left(\frac{\eta_j}{\xi_j} \right) (e^{\xi_j r_{ij}} - 1) + 1 \right]^{-1}, \quad (5.2)$$

donde Z_j es la carga nuclear del centro del orbital molecular j , $N_j - 1$ es el número correspondiente de electrones apantallados y r_{ij} es la distancia entre electrón i y centro j . Los parámetros ξ_j y η_j son aquellos tabulados por Garvey y col. (1975) y son los correspondientes a cada átomo que conforma el centro j (C, N, O, o H). El subíndice q en la Ec. (5.1) denota la carga asintótica del centro j vista por el electrón i ; donde el caso $q = 1$ corresponde a $N_j = Z_j$ mientras $q = 0$, a $N_j = Z_j + 1$.

Los orbitales electrónicos se logran recuperar estadísticamente a medida que el número de trayectorias aumenta. Esta metodología se ha utilizado en estudios previos para el blanco de CO (Cariatore y Otranto, 2013) y tienen como fin lograr una descripción más realista de las densidades de electrones en el blanco. En la Figura 5.2 se muestra la densidad electrónica obtenida en el plano de la molécula para el primer orbital (IP = -0.362 a.u.) y el segundo orbital (IP = -0.418 a.u.) de uracilo en su estado fundamental. La descripción estadística obtenida con el presente método se compara con la descripción mecánica cuántica obtenida a partir de las funciones de onda de los orbitales moleculares calculados mediante GAMESS, y con la descripción clásica obtenida dentro del método 1MC-CTMC (L. Sarkadi, 2016). Se puede notar que la descripción clásica determinada con el método aquí presente está en buen acuerdo con la descripción cuántica. La principal diferencia yace en la falta de estructuras nodales propias de descripciones cuánticas. Por el contrario, el método 1MC-CTMC tiene una concentración notable de la densidad electrónica en el origen y una distribución geométrica amorfa. Esto se debe a que en este modelo el electrón considerado interactúa en todo momento con todos los centros atómicos de la molécula.

Tab. 5.1.: Población de Mulliken y energía de enlace de los orbitales moleculares (OM) de uracilo.

OM	Población de Mulliken ¹	Energía de enlace (a.u.)
1	0.42C2 + 0.16C1 + 0.10O1 + 0.23N1 + 0.01C4 + 0.08O2	-0.362
2	0.02C3 + 0.45N2 + 0.26O1 + 0.01C4 + 0.25O2 + ...	-0.418
3	0.04C3 + 0.07C2 + 0.07N2 + 0.01C1 + 0.61O1 + 0.01N1 + 0.02C4 + 0.16O2 + ...	-0.433
4	0.02C3 + 0.03C2 + 0.04N2 + 0.02C1 + 0.13O1 + 0.05N1 + 0.05C4 + 0.63O2 + 0.01H3 + 0.02H1	-0.466
5	0.10C2 + 0.10N2 + 0.22C1 + 0.27N1 + 0.07C4 + 0.23O2 + ...	-0.522
6	0.26C3 + 0.02C2 + 0.08N2 + 0.35O1 + 0.14N1 + 0.06C4 + 0.09O2	-0.569
7	0.12C3 + 0.24C2 + 0.06N2 + 0.06C1 + 0.13O1 + 0.05N1 + 0.03C4 + 0.08O2 + 0.15H2 + 0.03H3 + 0.05H1	-0.596
8	0.10C3 + 0.13C2 + 0.04N2 + 0.11C1 + 0.36O1 + 0.05N1 + 0.04C4 + 0.08O2 + 0.05H2 + 0.02H1 + 0.03H4	-0.603
9	0.01C3 + 0.15C2 + 0.06C1 + 0.02O1 + 0.04N1 + 0.13C4 + 0.47O2 + 0.08H2 + 0.02H1 + 0.01H4 + ...	-0.641
10	0.07C3 + 0.03C2 + 0.23N2 + 0.06C1 + 0.04O1 + 0.23N1 + 0.21C4 + 0.12O2 + ...	-0.666
11	0.09C3 + 0.04C2 + 0.08N2 + 0.07C1 + 0.36O1 + 0.09N1 + 0.05C4 + 0.13O2 + 0.02H3 + 0.02H1 + 0.05H4	-0.672
12	0.02C3 + 0.02C2 + 0.23N2 + 0.28C1 + 0.01O1 + 0.09N1 + 0.03C4 + 0.03O2 + 0.10H3 + 0.17H1 + 0.02H4	-0.713
13	0.14C3 + 0.15C2 + 0.12N2 + 0.13C1 + 0.06O1 + 0.18N1 + 0.13C4 + 0.05O2 + 0.01H1 + 0.01H4 + ...	-0.771
14	0.04C3 + 0.17C2 + 0.18N2 + 0.07C1 + 0.01O1 + 0.28N1 + 0.01C4 + 0.02O2 + 0.08H2 + 0.05H3 + 0.09H4	-0.808
15	0.16C3 + 0.04C2 + 0.32N2 + 0.04C1 + 0.07O1 + 0.12N1 + 0.16C4 + 0.05O2 + 0.05H4	-0.900
16	0.12C3 + 0.11C2 + 0.11N2 + 0.19C1 + 0.02O1 + 0.22N1 + 0.10C4 + 0.02O2 + 0.01H2 + 0.04H3 + 0.06H1	-0.932
17	0.09C3 + 0.38C2 + 0.02N2 + 0.27C1 + 0.02O1 + 0.10N1 + 0.04C4 + 0.02O2 + 0.03H2 + 0.02H1 + 0.01H4	-1.094
18	0.05C3 + 0.52N2 + 0.04C1 + 0.08O1 + 0.17N1 + 0.06C4 + 0.02O2 + 0.04H3 + 0.02H4	-1.246
19	0.01C3 + 0.05C2 + 0.08N2 + 0.08C1 + 0.04O1 + 0.43N1 + 0.07C4 + 0.22O2 + 0.02H4	-1.317
20	0.19C3 + 0.01C2 + 0.04N2 + 0.59O1 + 0.01N1 + 0.03C4 + 0.13O2	-1.413
21	0.03C3 + 0.02C2 + 0.15N2 + 0.06O1 + 0.13N1 + 0.19C4 + 0.41O2 + 0.01H3 + 0.01H4	-1.445

¹El símbolo ... indica probabilidades menores que el 1 % y no se tienen en cuenta en este trabajo.

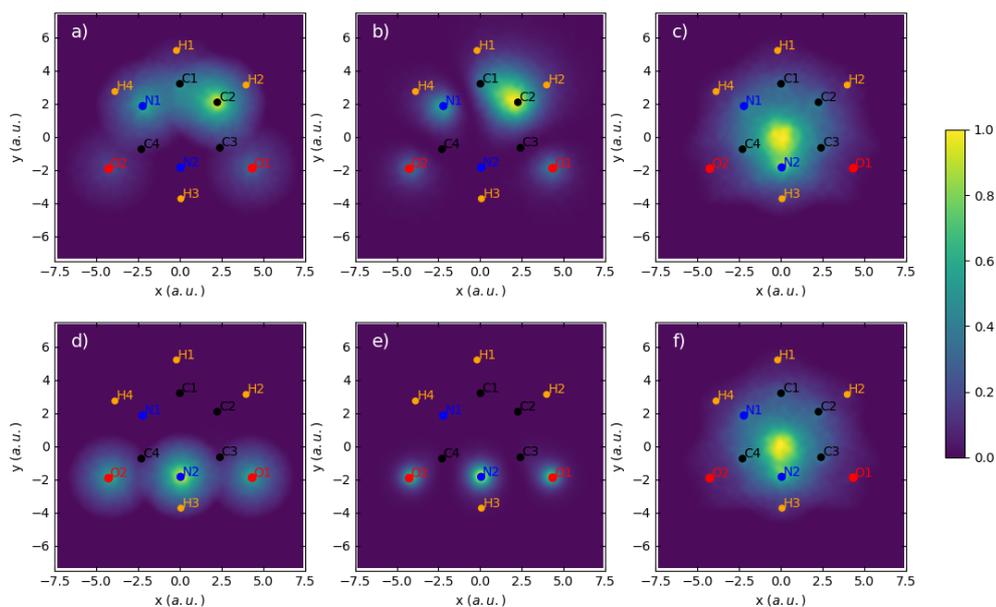


Fig. 5.2.: Densidades electrónicas en el plano molecular para el primer orbital (primera fila) y el segundo orbital (segunda fila) de uracilo en su estado fundamental. (a) y (d) corresponden al método Ad-CTMC; (b) y (e) a la descripción cuántica (Schmidt y col., 1993); y (c) y (f) al método 1MC-CTMC (L. Sarkadi, 2016).

En la presente metodología se considera explícitamente un número total de 21 electrones (uno por orbital). La consideración de los 42 electrones presentes en los orbitales 1 - 21 en el uracilo en estado fundamental es actualmente prohibitiva debido al costo computacional involucrado. Después de la inicialización de la molécula, todo el sistema se orienta aleatoriamente mediante una rotación de Euler, manteniendo su centro de masa en el origen del sistema de laboratorio. Los centros moleculares se consideran fijos en el espacio durante toda la simulación.

5.1.2. Dinámica del sistema de colisión

El Hamiltoniano para el electrón i -ésimo está dado por,

$$H_i = \frac{p_i^2}{2m_i} + V_{G1}(r_{ij}) - \frac{Z_P}{r_{iP}}. \quad (5.3)$$

Donde p_i es el momento del electrón i y el último término de la Ec. (5.3) corresponde a la interacción entre el electrón y el proyectil incidente de carga Z_P .

A medida que la simulación del sistema toma lugar, las ecuaciones de Hamilton se resuelven numéricamente mediante un método de Runge-Kutta-Gill de cuarto orden con paso adaptativo. En este punto, así como se presentó la metodología, se produciría claramente una sobrestimación del canal de ionización múltiple, ya que la cantidad de energía necesaria para un evento de remoción electrónica múltiple subestimaría el valor físico correcto. De hecho, esto se espera para cualquier modelo CTMC basado en n electrones independientes (nCTMC), que se inicializan de acuerdo con las energías del estado fundamental. En cambio, la versión secuencial del modelo nCTMC se centra en una descripción más adecuada de los procesos de remoción electrónica múltiples (Olson, 1987; Olson, Ullrich y Schmidt-Böcking, 1989; Simcic y col., 2010). En este caso los electrones se acomodan de acuerdo con sus energías de enlace secuenciales asumiendo transiciones verticales entre los diferentes estados iónicos moleculares. Si bien la eliminación de múltiples electrones se logra con la correcta deposición de energía por parte del proyectil, la densidad electrónica del estado fundamental molecular (y los estados iónicos subsiguientes) se subestima en este caso. En el Capítulo 4, se introdujo un esquema dinámico-adaptativo que requiere la deposición de energía adecuada por parte del proyectil para lograr la remoción de múltiples electrones, y retiene al mismo tiempo la densidad electrónica correcta para un estado iónico determinado. La aplicación de esa metodología al presente caso se explica a continuación.

En primer lugar, durante cada paso de la simulación del sistema de colisión, y para cada electrón, se realiza un seguimiento de sus energías E_{ij} con respecto a su centro j correspondiente en el sistema de laboratorio,

$$E_{ij} = \frac{p_i^2}{2} + V_{G1}(r_{ij}). \quad (5.4)$$

Por las razones que se detallan a continuación, también se realiza un seguimiento continuo de las energía para cada electrón en caso de que estuvieran interactuando con el resto de los centros en su orbital molecular correspon-

diente a través de potenciales de Garvey asintóticamente neutros ($V_{G0}(r_{ij})$),

$$E_i^{\text{orb}} = \frac{p_i^2}{2} + V_{G1}(r_{ij}) + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{\text{NCO}} V_{G0}(r_{ik}). \quad (5.5)$$

Donde NCO representa el número de centros atómicos en un orbital molecular determinado.

Cada vez que un electrón adquiere energías $E_i > 0$ y $E_i^{\text{orb}} > 0$, se supone que el electrón ha sido emitido y las interacciones de éste y el resto de los núcleos del orbital molecular se activan explícitamente. Como resultado, el nuevo Hamiltoniano bajo el cual evoluciona ese electrón viene dado por,

$$H_i = \frac{p_i^2}{2} + V_{G1}(r_{ij}) + \sum_{k=1, k \neq j}^{\text{NCO}} V_{G0}(r_{ik}) - \frac{Z_P}{r_{iP}}. \quad (5.6)$$

El doble requerimiento de que $E_{ij} > 0$ y $E_{ij}^{\text{orb}} > 0$ descarta la posibilidad de que el electrón pueda ser recapturado por el blanco una vez que las interacciones con el resto de los centros moleculares que conforman el orbital sean encendidos. Simultáneamente, los electrones remanentes del blanco se reordenan nuevamente asumiendo una transición vertical a los nuevos orbitales moleculares para el ion conformado. Estos nuevos orbitales moleculares se calculan a través del software GAMESS de manera similar a como se detalló anteriormente. En consecuencia, los electrones se ordenan en los orbitales moleculares para el ion uracilo+ de acuerdo a sus poblaciones de Mulliken. Luego, todo el proceso se repite a medida que se remueven más electrones del blanco. Al hacerlo, la dinámica de contracción molecular que sigue a cada evento de remoción electrónica se considera explícitamente en la dinámica de colisión. Los orbitales moleculares para los iones de uracilo con estado de carga impar se calcularon por medio del método de Hartree-Fock de capa abierta restringida (ROHF, por sus siglas en inglés), mientras que para aquellos con estado de carga par, se utiliza el método RHF.

Las secciones eficaces doble diferenciales (SEDD) de ionización en función de la energía de los electrones y el ángulo de emisión se calculan como,

$$\frac{d\sigma_{\text{net}}}{d\varepsilon d\Omega} = \frac{N_{\text{ion}}(E_i, \theta_i)}{N_{\text{tot}}} \frac{1}{\Delta E_i} \frac{1}{\Delta \Omega} \pi b_{\text{max}}^2. \quad (5.7)$$

Aquí, $N_{\text{ion}}(E_i, \theta_i)$ es el número de eventos de ionización con energía de emisión E_i y ángulo de emisión θ_i , N_{tot} es el número total de trayectorias consideradas, b_{max} es el parámetro de impacto máximo y Ω es el ángulo sólido donde se mide la emisión electrónica. Dado que se ha considerado un electrón por orbital, los eventos de ionización de un orbital con un estado de ocupación igual a 2 se duplican en este punto. La misma afirmación se aplica a las secciones eficaces diferenciales de menor orden y que se describen a continuación.

Las secciones eficaces simple diferenciales (SESD) en energía y ángulo se calculan como sigue,

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma_{\text{net}}}{d\varepsilon} &= \frac{N_{\text{ion}}(E_i)}{N_{\text{tot}}} \frac{1}{\Delta E_i} \pi b_{\text{max}}^2, \\ \frac{d\sigma_{\text{net}}}{d\Omega} &= \frac{N_{\text{ion}}(\theta_i)}{N_{\text{tot}}} \frac{1}{\Delta\Omega} \pi b_{\text{max}}^2,\end{aligned}\tag{5.8}$$

y la sección eficaz total de ionización (TCS) está dada por,

$$\sigma_{\text{net}} = \frac{N_{\text{ion}}}{N_{\text{tot}}} \pi b_{\text{max}}^2.\tag{5.9}$$

Dado que los momentos asintóticos de todos los electrones emitidos se analizan explícitamente para cada evento de ionización, y se realiza un seguimiento del orbital al que pertenecen junto con la ocupación, la separación de las contribuciones de ionización simple y múltiple en las Ecs. (5.7) - (5.9) es sencilla. En todos los casos, se han considerado secciones eficaces netas, esto es $\sigma_{\text{net}} = \sigma_{\text{1ion}} + 2\sigma_{\text{2ion}} + 3\sigma_{\text{3ion}} + \dots$, y se compararán con los datos experimentales y teóricos reportados en la sección siguiente.

5.2. Resultados

5.2.1. Sección eficaz doble diferencial

En primer lugar se consideran las SEDD de ionización en función de la energía de los electrones emitidos y en ángulos de emisión específicos para colisiones de C^{6+} y uracilo a una energía de impacto de 3.5 MeV/u. Los

datos experimentales son los reportados por Agnihotri, Nandi y col. (2013). En la Figura 5.3 se muestran las dichas secciones eficaces para ángulos de emisión iguales a 30°, 45°, 60° y 75°, y en la Figura 5.4, para ángulos de emisión iguales a 90°, 105°, 120° y 135°. A partir de los datos experimentales, se infiere la presencia de los picos KLL-Auger para C, N y O, los cuales se posicionan en aproximadamente 240, 355 y 480 eV, respectivamente. La implementación del Ad-CTMC, como se detalló anteriormente, no incluye el mecanismo Auger; sin embargo, se los puede considerar por separado. Para ello, se determinan las secciones eficaces totales de ionización para los electrones de la capa K de los átomos de C, N y O, mediante la implementación del método CTMC para tres cuerpos. Por medio de una convolución de funciones gaussianas centradas en las energías de los picos Auger respectivos, cuyo ancho a media altura se supone igual a 30 eV, se suman dichas secciones eficaces a las curvas de SEDD calculadas con el método Ad-CTMC. El valor de 30 eV se elige arbitrariamente y conduce a un buen acuerdo visual con los datos reportados en los ángulos de emisión mayores. Hasta donde se sabe, no existen estudios específicos sobre el comportamiento angular de estos picos para la molécula de uracilo, producidos por el impacto del ion proyectil. Además, con base en estudios previos de los picos de C y O en moléculas de CO₂, se ha asumido una distribución isotrópica para los tres picos KLL Auger (Hiltunen y col., 1999).

En las Figuras 5.3 y 5.4 también se incluyen los resultados teóricos reportados previamente en la Ref. (Agnihotri, Nandi y col., 2013) obtenidos mediante los métodos de CB1 y CDW-EIS, así como los resultados del 1MC-CTMC de Sarkadi (L. Sarkadi, 2016). Como tendencia general, el modelo más simple (CB1) proporciona una descripción aceptable en el ángulo de emisión más bajo de 30°. Sin embargo, a medida que aumenta el ángulo de emisión, los resultados proporcionados por CB1 tienden a sobrestimar los datos experimentales en todo el rango de energía explorado. Por el contrario, los resultados de CDW-EIS no se pueden leer de manera muy directa. En los ángulos de emisión más bajos, este modelo proporciona una muy buena descripción de la región de baja energía. Sin embargo, la emisión electrónica se subestima para energías de electrones superiores a unos 40 eV. A medida que el ángulo de emisión aumenta a 75° y 90°, el modelo parece sobrestimar los datos en todo el rango de energía. Los resultados para ángulos superiores a 105° muestran claramente una sobrestimación de los electrones de baja

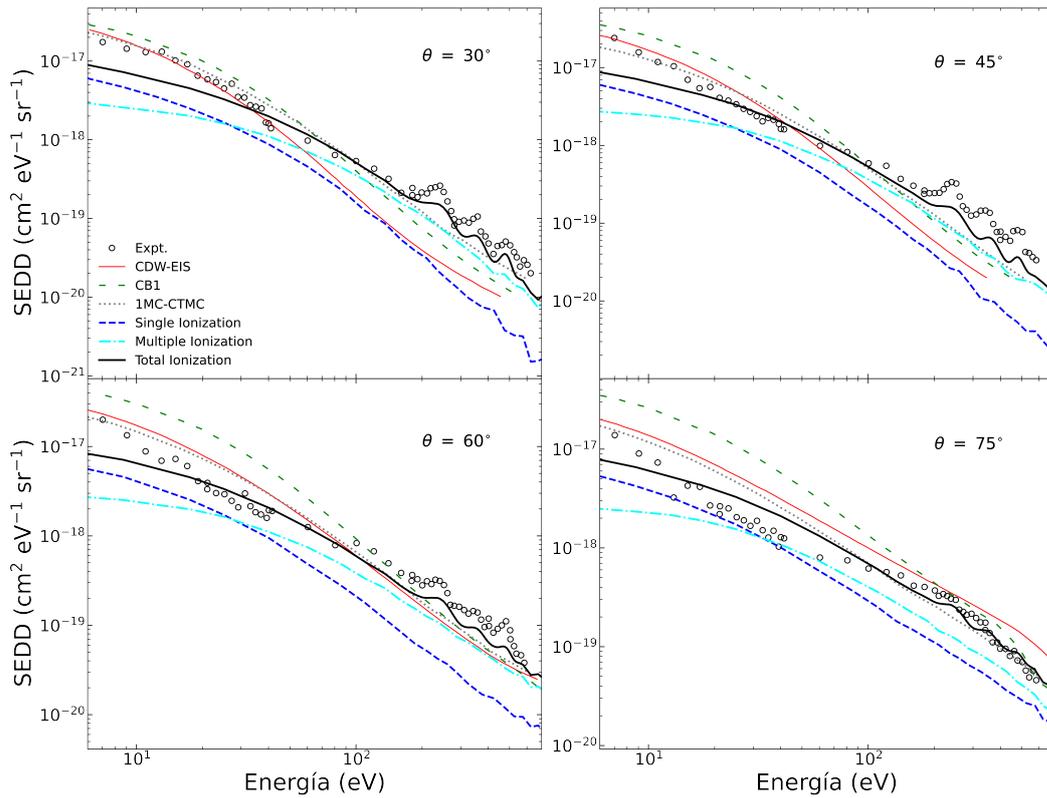


Fig. 5.3.: SEDD en función de la energía a diferentes ángulos de emisión. Teorías: línea roja sólida delgada: CDW-EIS; línea verde de trazo delgada: CB1; línea gris punteada: 1MC-CTMC (L. Sarkadi, 2016); línea azul de trazo: Ad-CTMC (contribución de ionización simple), línea cian de trazo y punto: Ad-CTMC (contribución de ionización múltiple) y línea sólida negra: Ad-CTMC (contribución de ionización total). Las contribuciones de los procesos Auger se suman de acuerdo a lo que se indica en el texto. Los datos experimentales corresponden a Agnihotri, Nandi y col. (2013).

energía y una subestimación de los electrones energéticos. En lo que respecta a los resultados de 1MC-CTMC, se observa que proporcionan una buena descripción a 30° y 45°, sin embargo, a medida que aumenta el ángulo de emisión, tiende a sobrestimar los datos experimentales.

Ahora, los resultados obtenidos por medio del método Ad-CTMC consideran las contribuciones de los canales de ionización simple y múltiple y su suma, esto es, la contribución total de ambos canales. Además se incluyen las contribuciones de los picos KLL Auger como se ha descrito anteriormente. Como tendencia general, la ionización simple domina la emisión a bajas energías de los electrones, mientras que la ionización múltiple domina la emisión de electrones energéticos. Se observa que el punto de cruce entre

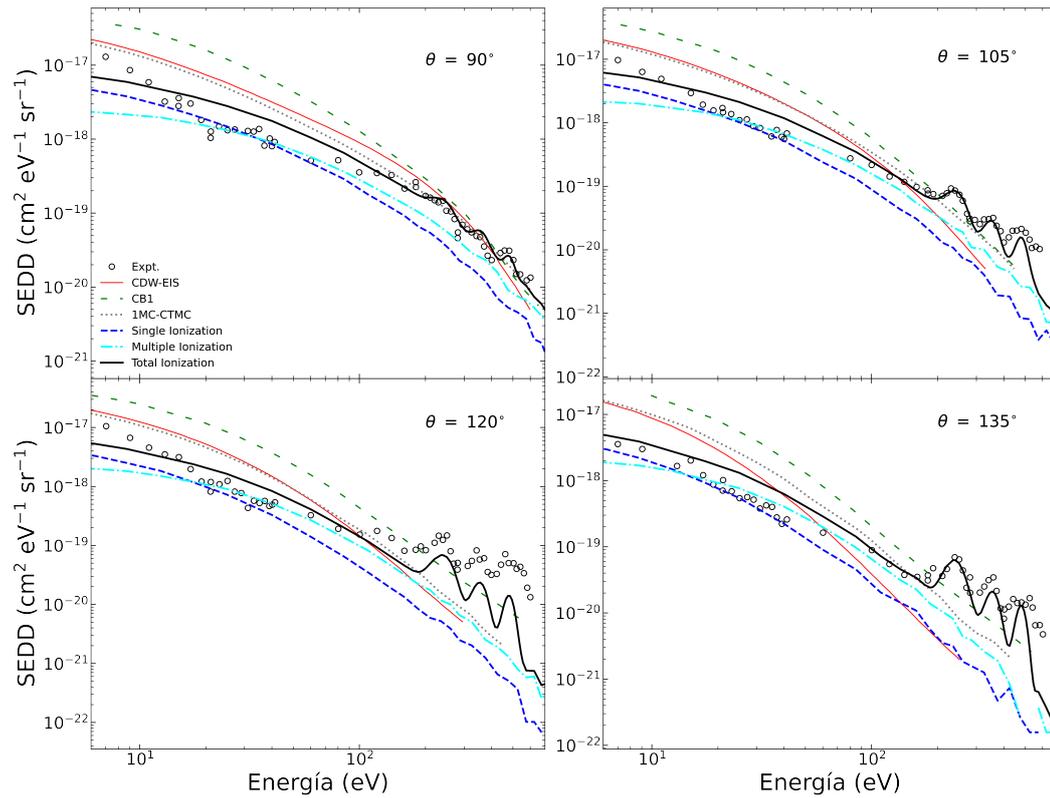


Fig. 5.4.: SEDD en función de la energía a diferentes ángulos de emisión. Teorías y datos experimentales como en la Figura 5.3.

estos mecanismos varía entre alrededor de 13 eV y 30 eV, siendo el primer valor asociado a grandes ángulos de emisión. En general, la metodología aquí presente concuerda bien con los datos para los ángulos de emisión mayores, mientras que tiende a subestimar la emisión de baja energía en el rango de ángulos menores. Este comportamiento del método Ad-CTMC a bajas energías de emisión se ha observado previamente para el objetivo de H₂O y se ha asociado al comportamiento clásico $1/E$ de la sección transversal, en lugar del propio $\log(E)/E$ proporcionado por las descripciones cuánticas (Kaganovich y col., 2006). Vale la pena señalar que el modelo 1MC-CTMC proporciona una mejor descripción en estos casos. De la Figura 5.2, se infiere que la extensión geométrica de la densidad de electrones predicha por el método 1MC-CTMC para cualquier orbital dado excede la proporcionada por la mecánica cuántica y el método Ad-CTMC. En este sentido, bien podría ser que el aumento global de la sección eficaz geométrica compense la subestimación clásica $1/E$ de los electrones de baja energía. Sin embargo, se necesitan más estudios antes de poder realizar una afirmación decisiva sobre

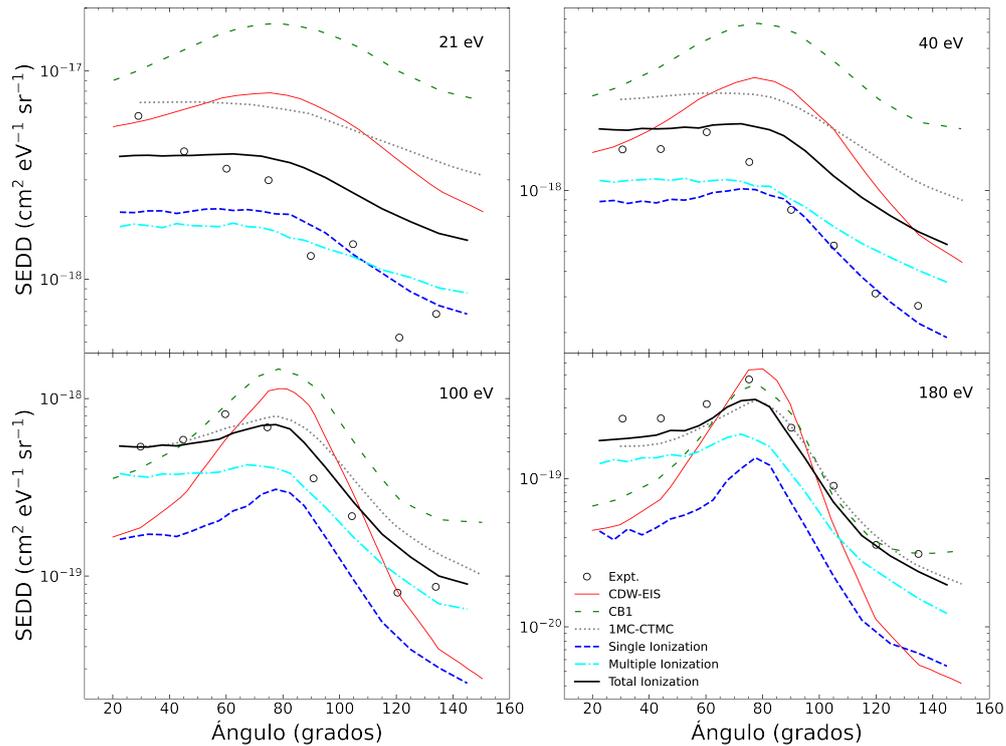


Fig. 5.5.: SEDD en función del ángulo de emisión electrónica a diferentes energías. Teorías y datos experimentales como en la Figura 5.3.

este punto.

En la Figura 5.5, se presentan SEDD como una función del ángulo de emisión para energías de los electrones igual a 21, 40, 100 y 180 eV. Se observa que la teoría CB1 sobrestima los datos y no logra reproducir la asimetría angular en las energías de emisión más bajas consideradas (21 y 40 eV), exhibiendo una estructura amplia con un máximo en alrededor de 75°. A medida que aumenta la energía, la estructura del pico se estrecha y parece mejorar gradualmente su concordancia con los datos. Para una energía de emisión de 180 eV, la teoría CB1 proporciona una muy buena descripción de los datos experimentales en ángulos de emisión superiores a unos 80°, pero subestima aquellos datos en ángulos de emisión más bajos. El método CDW-EIS muestra un perfil similar a 21 y 40 eV pero más cercano al experimento. Sin embargo, a energías de impacto de 100 y 180 eV, el perfil se vuelve más angosto que el exhibido por los datos y se observa una clara subestimación en el rango de ángulos pequeños y grandes. En contraste, los resultados calculados con los métodos 1MC-CTMC y Ad-CTMC exhiben perfiles angulares similares. El

Ad-CTMC se encuentra en mayor concordancia con los datos en todos los casos explorados. Nuevamente, se muestran explícitamente las contribuciones separadas de los canales de ionización simples y múltiples. A partir de estos gráficos se puede inferir el papel del canal de ionización múltiple en términos de la asimetría del SEDD, especialmente para las energías mayores consideradas (100 y 180 eV), donde es claramente dominante dicho canal.

5.2.2. Sección eficaz simple diferencial

En la Figura 5.6 se muestran secciones eficaces simples diferenciales en términos de ángulo de emisión y energía. Se observa que el modelo CB1 sobrestima los datos experimentales de SEDD en ángulo y no es capaz de reproducir su perfil angular. Por otra lado, el modelo CDW-EIS conduce a SEDD en mayor acuerdo con los datos en el rango de ángulos de emisión inferiores a 80° pero tiende a sobrestimar los datos en ángulos mayores. Los resultados del método Ad-CTMC siguen el perfil del experimento, con una descripción aceptable en todo el rango angular. Se puede ver que la contribución dominante la proporciona el canal de ionización simple, destacando el hecho de que la región de baja energía de emisión es la principal responsable para las SEDD en ángulo.

Considerando ahora las SEDD en energía, se observa que el modelo CB1

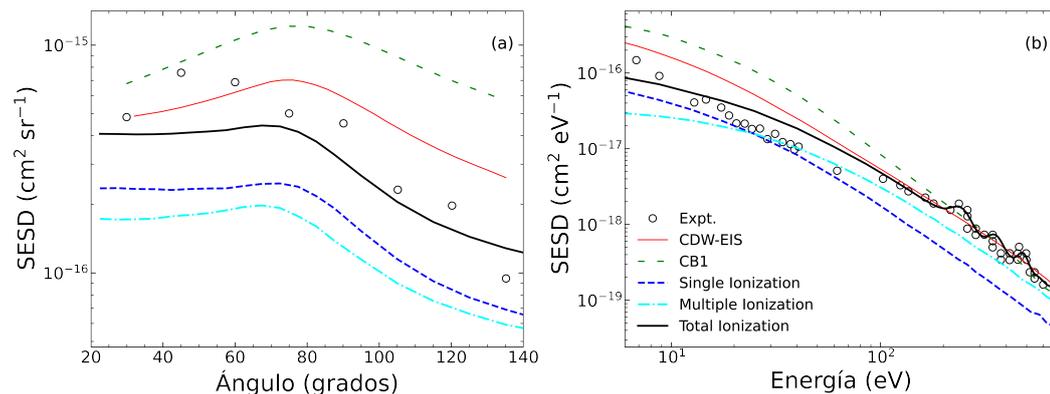


Fig. 5.6.: SEDD en función (a) del ángulo de emisión electrónico y (b) de la energía de los electrones emitidos. Teorías y datos experimentales como en la Figura 5.3.

claramente sobrestima los datos experimentales para energías de emisión menores aproximadamente 100 eV. La misma tendencia, pero en menor medida, se observa para el modelo CDW-EIS. Los resultados actuales de Ad-CTMC concuerdan bien con el experimento. En la energía de impacto explorada, el punto de cruce entre el canal de ionización simple y múltiple se encuentra en aproximadamente 25 eV.

5.2.3. Sección eficaz total

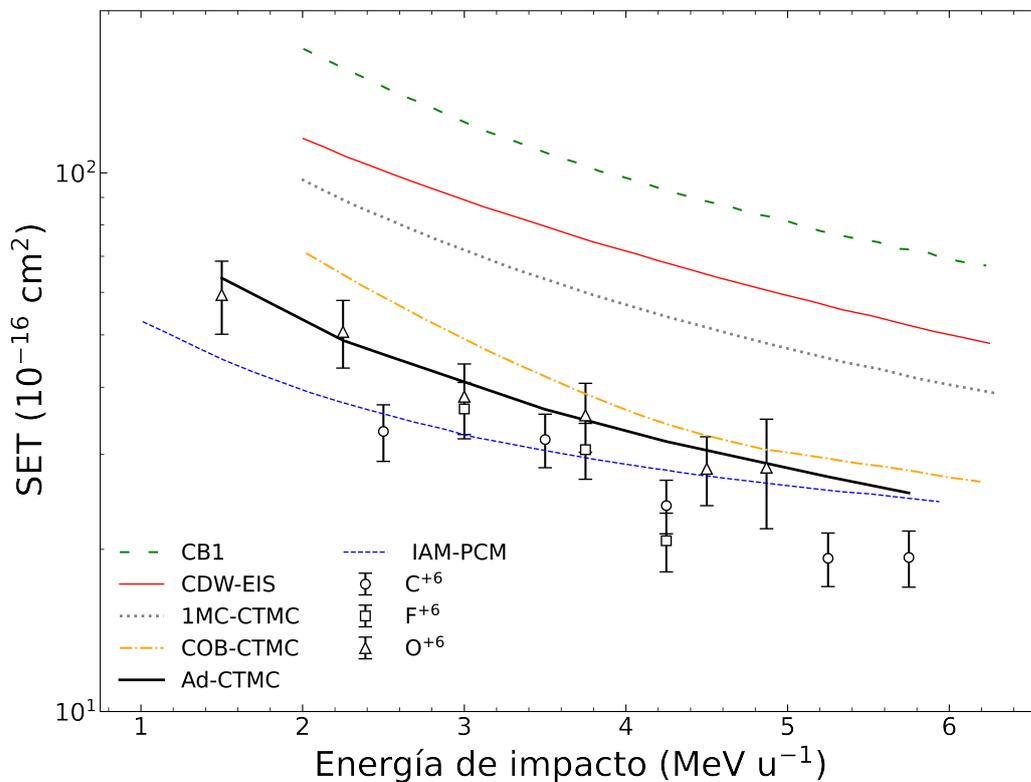


Fig. 5.7.: SET (TCS en el gráfico) en función de la energía de impacto del proyectil. Los resultados experimentales son los reportados por Agnihotri, Kasthurirangan, Nandi, Kumar, Galassi y col. (2012) y Agnihotri, Kasthurirangan, Nandi, Kumar, Champion y col. (2013) para proyectiles de C^{6+} , O^{6+} y F^{6+} y se comparan contra los resultados teóricos provistos por los métodos: CB1, CDW-EIS y COB-CTMC (Agnihotri, Kasthurirangan, Nandi, Kumar, Champion y col., 2013); 1MC-CTMC (L. Sarkadi, 2016); IAM PCM (Lüdde y col., 2020); y el presente Ad-CTMC.

Las secciones eficaces totales se muestran en la Figura 5.7 en función de la energía de impacto en el rango de 2 a 6 MeV/u. Las predicciones teóricas se contrastan con mediciones experimentales de Agnihotri, Kasthurirangan, Nandi, Kumar, Galassi y col. (2012) y Agnihotri, Kasthurirangan, Nandi, Kumar, Champion y col. (2013). En este caso, se consideran explícitamente proyectiles de C^{6+} , O^{6+} y F^{6+} , que ayudan a ilustrar las posibles diferencias entre proyectiles desnudos y parcialmente desnudos en el rango de energía de impacto explorado. En este caso, los resultados de los métodos COB-CTMC de la Ref. (Agnihotri, Kasthurirangan, Nandi, Kumar, Champion y col., 2013) y IAM-PCM (Independent Atom Model-Pixel Counting Method) de la Ref. (Lüdde y col., 2020) para un proyectil de carga +6 también se agregan para su comparación. Como era de esperar, el modelo CB1 es el que más sobrestima la SET, seguido en orden creciente de proximidad a los datos por el CDW-EIS, el 1MC-CTMC y el COB-CTMC. Los resultados de IAM-PCM y Ad-CTMC presentes son consistentes con los datos en todo el rango de energía explorado.

Finalmente, en la Figura 5.8 se muestra la probabilidad de ionización predicha por el método Ad-CTMC en función del parámetro de impacto y se compara con los resultados obtenidos en colisiones de 4 MeV/u C^{6+} sobre H_2O . Se identifican las contribuciones de ionización simples y múltiples explícitamente. Se observa una clara diferencia entre ambos casos. Para el caso de la molécula de H_2O se observa que la ionización simple es dominante

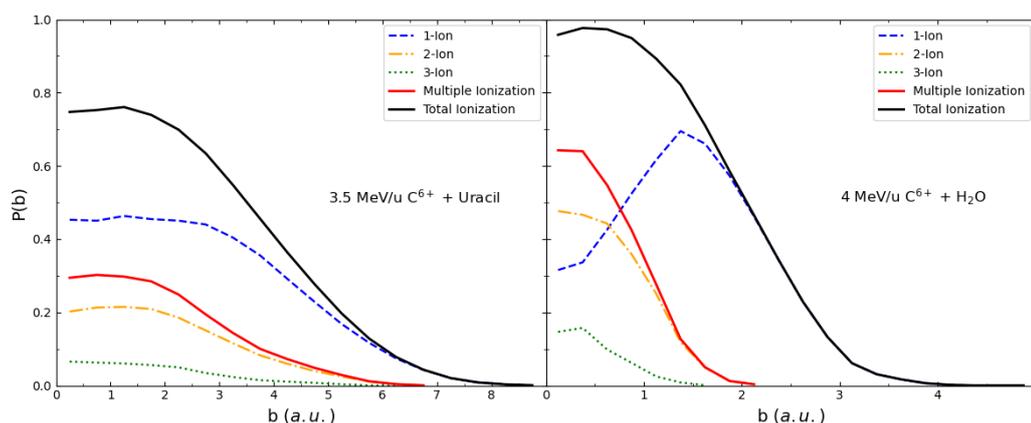


Fig. 5.8.: Probabilidades de ionización simple y múltiple en función del parámetro de impacto para colisiones de C^{6+} de 3.5 MeV/u en (a) uracilo y (b) 4 MeV/u C^{6+} (Sección 4.2).

para parámetros de impacto mayores aproximadamente a 0.7 a.u., mientras que la ionización múltiple domina en el rango de parámetros de impacto interno. Este comportamiento puede entenderse fácilmente en términos de la naturaleza casi monocéntrica de la molécula de H₂O. Por el contrario, el uracilo, una molécula más compleja con orbitales extendidos sobre diferentes centros, muestra un claro dominio de la ionización simple en todo el rango de parámetro de impacto. Además, y como era de esperar, las probabilidades de ionización simple y múltiple para el uracilo se extienden a valores mayores de b .

5.3. Conclusiones

En este trabajo, se ha ampliado un método CTMC multielectrónico y multicéntrico, introducido recientemente para colisiones de iones+H₂O, para analizar colisiones de C⁶⁺ en uracilo. Los resultados presentes se encontraron en buen acuerdo con los datos experimentales reportados en los niveles total, diferencial simple y doble.

De acuerdo con análisis previos para blancos de H₂O, los resultados para el uracilo sugieren que los electrones energéticos se producen principalmente en eventos de ionización múltiple, mientras que los electrones lentos se producen principalmente por el mecanismo de ionización simple. Además, al analizar las probabilidades de ionización simple y múltiple en función del parámetro de impacto, se observan claras diferencias entre el uracilo y la molécula de H₂O. Estas diferencias pueden atribuirse en principio a la naturaleza multicéntrica/monocéntrica de sus orbitales moleculares.

En este punto serían bienvenidos estudios experimentales ya sea para blancos de uracilo como así también para otras bases de ADN. Se espera que esto ayude a mejorar los modelos aquí presentados y el estado actual del conocimiento sobre los sistemas que involucran moléculas complejas.

Conclusiones generales

En esta tesis se realizó un estudio de procesos de colisión de iones con blancos de He y moleculares de interés biológico mediante el Método de Trayectorias Clásicas Monte Carlo (CTMC). El desafío principal a lo largo del trabajo fue la incorporación de la información contenida en los términos de energía potencial correspondiente a las interacciones interelectrónicas en los sistemas atómicos y moleculares, ya que son fuente de inestabilidad al ser descritos desde una concepción clásica. En primer lugar, se consideró el blanco de He dado que es el sistema multielectrónico de menor magnitud y para el cual se han propuesto potenciales dependientes de los momentos de los electrones al Hamiltoniano del sistema de colisión a fin de garantizar la estabilidad del sistema de dos electrones. Los resultados obtenidos con esta metodología han mostrado un buen acuerdo al ser contrastados con datos experimentales de colisiones de iones con átomos de He y se ha logrado ganar una descripción más detallada de las restricciones que estos modelos imponen sobre las distribuciones electrónicas.

Sin embargo, la aplicación de esta metodología a blancos moleculares de interés biológico, para los cuales el número de electrones se incrementa notoriamente, no es directa y requiere de una alta demanda computacional. Por lo que se ha diseñado un modelo adaptativo del método CTMC (Ad-CTMC), que aborda de manera explícita dos aspectos fundamentales de los blancos moleculares estudiados aquí: sus electrones de valencia y su estructura molecular de equilibrio. La naturaleza adaptativa del blanco molecular, que se produce durante la emisión de uno o más electrones, se ha introducido con el objetivo de superar las limitaciones de los modelos de electrones independientes y secuenciales. De esta manera, se logra que el proyectil deposite la energía necesaria durante los procesos de remoción electrónica, a la vez que se reproduce adecuadamente la densidad electrónica del blanco molecular.

La incorporación de la estructura molecular en los blancos de H₂O y uracilo y en consecuencia sus respectivos potenciales multicéntricos, se hizo con el propósito de lograr una representación más precisa de las interacciones y mecanismos que experimentan los electrones durante el proceso de colisión con el ion incidente. Los proyectiles y las energías de impacto consideradas en esta tesis obedecen tanto a la importancia que tienen en el contexto de las terapias por haces de iones, como al hecho que se disponía de un conjunto amplio y reciente de datos experimentales en este rango de energías, al momento de escribir esta tesis.

Los resultados del Ad-CTMC sugieren que los electrones energéticos se producen principalmente en procesos de ionización múltiple, mientras que los electrones lentos se producen por el mecanismo de ionización simple. Las secciones eficaces calculadas han mostrado estar en buen acuerdo con los datos experimentales reportados en la literatura para el caso de la molécula de uracilo. En cambio, para el caso de la molécula de H₂O, el acuerdo fue parcial dentro del rango de las energías de impactos evaluadas, aunque se destaca el hecho de que el conjunto de datos experimentales disponible es limitado, en términos de las cargas de proyectil consideradas, como para brindar mayores precisiones.

En resumen, el desarrollo del modelo Ad-CTMC puede representar una herramienta significativa para la descripción de blancos moleculares en colisiones con iones, con potencial relevancia en el contexto de la simulación de terapias de tratamientos del cáncer por haces de iones. Las potenciales aplicaciones de esta metodología a otras bases de ADN son posibles y resta evaluar su desempeño. Adicionalmente, en este trabajo se sientan las bases para futuras investigaciones en intervalos de energía más bajos, como el límite astrofísico (1 a 3 keV/u), que corresponde a las energías de las partículas que componen el viento solar. Se espera que en este rango se destaquen los procesos de intercambio de carga y de transferencia-ionización, donde el método CTMC ha demostrado tener un buen desempeño.

Bibliografía

- Abbas, I., C. Champion, B. Zarour, B. Lasri y J. Hanssen (2008). “Single and multiple cross sections for ionizing processes of biological molecules by protons and α -particle impact: a classical Monte Carlo approach”. En: *Phys. Med. Biol.* 53, N41 (vid. págs. 4, 5, 24, 50).
- Abramowitz, M. e I.A. Stegun (1965). *Handbook of Mathematical Functions: With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Applied mathematics series. Dover Publications (vid. pág. 104).
- Abrines, R. e I. C. Percival (1966). “Classical theory of charge transfer and ionization of hydrogen atoms by protons”. En: *Proc. Phys. Soc.* 88, pág. 861 (vid. págs. 8, 13, 105).
- Agnihotri, A. N., S. Kasthurirangan, S. Nandi, A. Kumar, C. Champion y col. (2013). “Absolute total ionization cross sections of uracil (C₄H₄N₂O₂) in collisions with MeV energy highly charged carbon, oxygen and fluorine ions”. En: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 46, pág. 185201 (vid. págs. 4, 82, 83).
- Agnihotri, A. N., S. Kasthurirangan, S. Nandi, A. Kumar, M. E. Galassi y col. (2012). “Ionization of uracil in collisions with highly charged carbon and oxygen ions of energy 100 keV to 78 MeV”. En: *Phys. Rev. A* 85, pág. 032711 (vid. págs. 82, 83).
- Agnihotri, A. N., S. Nandi, S. Kasthurirangan y col. (2013). “Doubly differential distribution of electron emission in ionization of uracil in collisions with 3.5-MeV/u bare C ions”. En: *Phys. Rev. A* 87, pág. 032716 (vid. págs. 4, 77, 78).
- Alcocer-Ávila, M. E., Michele A. Quinto, Juan M. Monti, Roberto D. Rivarola y C. Champion (2019). “Proton transport modeling in a realistic biological environment by using TILDA-V”. En: *Sci Rep* 9, pág. 14030 (vid. pág. 3).
- Alessi, M., N. D. Cariatore, P. Focke y S. Otranto (2012). “State-selective electron capture in He⁺ + H₂ collisions at intermediate impact energies”. En: *Phys. Rev. A* 85, pág. 042704 (vid. págs. 24, 70).
- Barkas, W. H. (1963). “Nuclear research emulsions. Vol. 1: Techniques and theory”. En: *Pure and Applied Physics* (vid. pág. 64).

- Beck, W. A. y L. Willets (1997). "Semiclassical description of proton stopping by atomic and molecular targets". En: *Phys. Rev. A* 55, pág. 2821 (vid. pág. 25).
- Bhattacharjee, S., C. Bagdia, M. Roy Chowdhury y col. (2018). "Energy and angular distribution of electrons ejected from water by the impact of fast O^{8+} ion beams". En: *Eur. Phys. J. D* 72, pág. 15 (vid. págs. 4, 50, 56, 57, 60, 65-67).
- Bhattacharjee, S., S. Biswas, J. M. Monti, R. D. Rivarola y L. C. Tribedi (2017). "Double-differential cross section for ionization of H_2O molecules by 4-MeV/u C^{6+} and Si^{13+} ions". En: *Phys. Rev. A* 96, pág. 052707 (vid. págs. 4, 50, 56-58, 60, 65-67).
- Bolorizadeh, M. A. y M. E. Rudd (1986). "Angular and energy dependence of cross sections for ejection of electrons from water vapor. II. 15 – 150-keV proton impact". En: *Phys. Rev. A* 33, pág. 888 (vid. pág. 50).
- Cariatore, N. D. y S. Otranto (2013). "Development and evaluation of a many-electron-multicenter classical-trajectory Monte Carlo model in charge-exchange processes involving collisions of multiply charged ions and CO". En: *Phys. Rev. A* 88, pág. 012714 (vid. págs. 54, 70, 71).
- Cariatore, N. D., S. Otranto y R. E. Olson (2015). "Classical description of $H(1s)$ and $H^*(n = 2)$ for cross-section calculations relevant to charge-exchange diagnostics". En: *Phys. Rev. A* 91, pág. 042709 (vid. pág. 47).
- (2016). "Reply to "Comment on 'Classical description of $H(1s)$ and $H^*(n = 2)$ for cross-section calculations relevant to charge-exchange diagnostics'"". En: *Phys. Rev. A* 93, pág. 066702 (vid. pág. 47).
- Champion, C. (2010). "Electron impact ionization of liquid and gaseous water: a single-center partial-wave approach". En: *Phys. Med. Biol.* 55, pág. 11 (vid. pág. 4).
- Champion, C., M. A. Quinto, J. M. Monti y col. (2015). "Water versus DNA: new insights into proton track-structure modelling in radiobiology and radiotherapy". En: *Phys. Med. Biol.* 60, pág. 7805 (vid. págs. 4, 50).
- Champion, C., P. F. Weck, H. Lekadir y col. (2012). "Proton-induced single electron capture on DNA/RNA bases". En: *Phys. Med. Biol.* 57, pág. 3039 (vid. pág. 4).
- Chu, W. T., B. A. Ludewigt y T. R. Renner (1993). "Instrumentation for treatment of cancer using proton and light-ion beams". En: *Review of Scientific Instruments* 64, pág. 2055 (vid. pág. 2).
- CNEA (2023). *Centro Argentino de Protonterapia*. URL: www.argentina.gob.ar/cnea/centro-argentino-de-protonterapia (visitado 21 de feb. de 2023) (vid. pág. 3).

- Cohen, J. S. (1985). "Classical phase-space distributions for atomic hydrogen collisions". En: *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 18, pág. 1759 (vid. pág. 47).
- (1987). "Formation of protonium in collisions of antiprotons with H and H⁻". En: *Phys. Rev. A* 36, pág. 2024 (vid. pág. 23).
 - (1996). "Quasiclassical-trajectory Monte Carlo methods for collisions with two-electron atoms". En: *Phys. Rev. A* 54, pág. 573 (vid. págs. 25, 26, 28, 38).
- Dal Cappello, C., C. Champion, O. Boudrioua y col. (2009). "Theoretical and experimental investigations of electron emission in C₆₊+H₂O collisions". En: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 267, pág. 781 (vid. pág. 50).
- Dalitz, R. H. (1953). "CXII. On the analysis of τ -meson data and the nature of the τ -meson". En: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 44, pág. 1068 (vid. pág. 32).
- Dosanjh, M (2018). "The changing landscape of cancer therapy". En: *Cern Courier* 58, pág. 32 (vid. pág. 3).
- Ebner, D. K. y T. Kamada (2016). "The Emerging Role of Carbon-Ion Radiotherapy". En: *Frontiers in Oncology* 6, pág. 140 (vid. pág. 2).
- Ebner, D. K., W. Tinganelli, A. Helm y col. (2017). "The Immunoregulatory Potential of Particle Radiation in Cancer Therapy". En: *Front. Immunol.* 8, pág. 99 (vid. pág. 2).
- Fischer, D., R. Moshhammer, A. Dorn y col. (2003). "Projectile-Charge Sign Dependence of Four-Particle Dynamics in Helium Double Ionization". En: *Phys. Rev. Lett.* 90, pág. 243201 (vid. pág. 43).
- Focke, P., R. E. Olson, N. D. Cariatore, M. Alessi y S. Otranto (2017). "Role of the recoil ion in single-electron capture and single-ionization processes for collisions of protons with He and Ar atoms". En: *Phys. Rev. A* 95, pág. 052707 (vid. págs. 40, 41, 43).
- Galassi, M. E., C. Champion, P. F. Weck y col. (2012). "Quantum-mechanical predictions of DNA and RNA ionization by energetic proton beams". En: *Phys. Med. Biol.* 57, pág. 2081 (vid. págs. 4, 50).
- Garvey, R. H., C. H. Jackman y A. E. S. Green (1975). "Independent-particle-model potentials for atoms and ions with $36 < Z \leq 54$ and a modified Thomas-Fermi atomic energy formula". En: *Phys. Rev. A* 12, pág. 1144 (vid. págs. 54, 71).
- Geyer, T. (2004). "Electron impact double ionization of helium from classical trajectory calculations". En: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 37, pág. 1215 (vid. pág. 23).

- Geyer, T. y J. M. Rost (2003). “Dynamical stabilization of classical multi-electron targets against autoionization”. En: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 36, pág. L107 (vid. pág. 23).
- Green, A. E. S., D. L. Sellin y A. S. Zachor (1969). “Analytic Independent-Particle Model for Atoms”. En: *Phys. Rev.* 184, pág. 1 (vid. pág. 54).
- Gryziński, M. (1965). “Classical Theory of Atomic Collisions. I. Theory of Inelastic Collisions”. En: *Phys. Rev.* 138, A336 (vid. pág. 8).
- Haan, S. L., L. Breen, A. Karim y J. H. Eberly (2006). “Variable Time Lag and Backward Ejection in Full-Dimensional Analysis of Strong-Field Double Ionization”. En: *Phys. Rev. Lett.* 97, pág. 103008 (vid. págs. 25, 30).
- Hardie, D. J. W. y R. E. Olson (1983). “Charge transfer and ionisation processes involving multiply charged ions in collision with atomic hydrogen”. En: *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 16, pág. 1983 (vid. pág. 47).
- Hennecart, D. y J. Pascale (2005). “Classical approach to $H_2^+ - H(1s)$ collisions”. En: *Phys. Rev. A* 71, pág. 012710 (vid. pág. 70).
- Hernandez-Ramos, L.M., M. Raydan y B.N. Datta (2017). *Análisis Numérico: Teoría y Práctica*. Edius: Editorial de la Universidad Nacional del Sur (vid. pág. 102).
- Hiltunen, A., S. Aksela, Gy Víkor y col. (1999). “High resolution carbon and oxygen K-LL Auger spectra of carbon dioxide”. En: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 154, pág. 267 (vid. pág. 77).
- Hirschfelder, J., H. Eyring y B. Topley (1936). “Reactions Involving Hydrogen Molecules and Atoms”. En: *J. Chem. Phys.* 4, pág. 170 (vid. pág. 8).
- Ho, P. J., R. Panfili, S. L. Haan y J. H. Eberly (2005). “Nonsequential Double Ionization as a Completely Classical Photoelectric Effect”. En: *Phys. Rev. Lett.* 94, pág. 093002 (vid. pág. 25).
- Illescas, C., L. F. Errea, L. Méndez y col. (2011). “Classical treatment of ion- H_2O collisions with a three-center model potential”. En: *Phys. Rev. A* 83, pág. 052704 (vid. págs. 50, 70).
- Inokuti, Mittio (1971). “Inelastic Collisions of Fast Charged Particles with Atoms and Molecules—The Bethe Theory Revisited”. En: *Rev. Mod. Phys.* 43 (3), págs. 297-347 (vid. pág. 19).
- Itoh, A., Y. Iriki, M. Imai, C. Champion y R. D. Rivarola (2013). “Cross sections for ionization of uracil by MeV-energy-proton impact”. En: *Phys. Rev. A* 88, pág. 052711 (vid. pág. 4).

- Jorge, A., M. Horbatsch, C. Illescas y T. Kirchner (2019). "Classical-trajectory Monte Carlo calculations of differential electron-emission cross sections in fast heavy-ion collisions with water molecules". En: *Phys. Rev. A* 99, pág. 062701 (vid. pág. 70).
- Jorge, A., M. Horbatsch y T. Kirchner (2020). "Multicharged-ion-water-molecule collisions in a classical-trajectory time-dependent mean-field theory". En: *Phys. Rev. A* 102, pág. 012808 (vid. pág. 70).
- Kaganovich, I. D., E. Startsev y R. C. Davidson (2006). "Scaling and formulary of cross-sections for ion-atom impact ionization". En: *New J. Phys.* 8, pág. 278 (vid. págs. 36, 64, 79).
- Kirschbaum, C. L. y L. Wilets (1980). "Classical many-body model for atomic collisions incorporating the Heisenberg and Pauli principles". En: *Phys. Rev. A* 21, págs. 834-841 (vid. pág. 24).
- Kraft, G. y S. D. Kraft (2009). "Research needed for improving heavy-ion therapy". En: *New J. Phys.* 11, pág. 025001 (vid. pág. 2).
- Kramer, D. (2015). "Carbon-ion cancer therapy shows promise". En: *Physics Today* 68, pág. 24 (vid. pág. 2).
- Krauth, W. (2006). *Statistical mechanics: algorithms and computations*. Vol. 13. Oxford Univ. Press (vid. págs. 7, 9).
- Kravis, S. D., M. Abdallah, C. L. Cocke y col. (1996). "Single ionization of He by low-velocity protons and C^{6+} : Ejected electron momentum distributions". En: *Phys. Rev. A* 54, págs. 1394-1403 (vid. págs. 42, 43).
- Liamsuwan, T. y H. Nikjoo (2013). "Cross sections for bare and dressed carbon ions in water and neon". En: *Phys. Med. Biol.* 58, págs. 641-672 (vid. págs. 3, 50).
- Lüdde, H. J., T. Kalkbrenner, M. Horbatsch y T. Kirchner (2020). "Nonperturbative scaling behavior for net ionization of biologically relevant molecules by multiply charged heavy-ion impact". En: *Phys. Rev. A* 101, pág. 062709 (vid. págs. 82, 83).
- Martin, P. J., K. Arnett, D. M. Blankenship y col. (1981). "Differential cross sections for electron capture from helium by 25- to 100-keV incident protons". En: *Phys. Rev. A* 23, págs. 2858-2865 (vid. págs. 40, 41).
- McKenzie, M. L. y R. E. Olson (1987). "Ionization and charge exchange in multiply-charged-ion-helium collisions at intermediate energies". En: *Phys. Rev. A* 35, pág. 2863 (vid. pág. 23).
- Meng, L., C. O. Reinhold y R. E. Olson (1989). "Electron removal from molecular hydrogen by fully stripped ions at intermediate energies". En: *Phys. Rev. A* 40, págs. 3637-3645 (vid. pág. 70).

- Metropolis, N. y S. Ulam (1949). "The monte carlo method". En: *Journal of the American Statistical Association* 44.247, págs. 335-341 (vid. pág. 8).
- Moccia, R. (1964). "One-Center Basis Set SCF MO's. III. H₂O, H₂S, and HCl". En: *J. Chem. Phys.* 40, págs. 2186-2192 (vid. págs. 4, 52).
- Morita, S., N. Matsuda, N. Toshima y K. Hino (2002). "Ionization of stabilized helium atoms by proton and antiproton impacts". En: *Phys. Rev. A* 66, pág. 042719 (vid. págs. 25, 26, 35).
- Müller, A., B. Schuch, W. Groh y col. (1986). "Multiple-electron capture and ionization in collisions of highly stripped ions with Ar atoms". En: *Phys. Rev. A* 33, págs. 3010-3017 (vid. págs. 62, 63).
- Naghavi, M., A. A. Abajobir y col. (2017). "Global, regional, and national age-sex specific mortality for 264 causes of death, 1980-2016: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2016". En: *The Lancet* 390, págs. 1151-1210 (vid. pág. 1).
- Newman, M. E. J. y G. T. Barkema (1999). *Monte Carlo methods in statistical physics*. Oxford : New York: Clarendon Press ; Oxford University Press. 475 págs. (vid. pág. 8).
- Nikjoo, H., S. Uehara, D. Emfietzoglou y F.A. Cucinotta (2006). "Track-structure codes in radiation research". En: *Radiation Measurements* 41, págs. 1052-1074 (vid. pág. 2).
- Ohsawa, D., Y. Sato, Y. Okada, V. P. Shevelko y F. Soga (2005). "6.0 - 10.0 - MeV/u He²⁺-ion-induced electron emission from water vapor". En: *Phys. Rev. A* 72, pág. 062710 (vid. pág. 50).
- Olson, R. E. (1981). "*n, l* distributions in $A^{q+} + H$ electron-capture collisions". En: *Phys. Rev. A* 24, págs. 1726-1733 (vid. pág. 8).
- (1987). "Collisional mechanisms for single and double ionization of He by protons and antiprotons". En: *Phys. Rev. A* 36, págs. 1519-1521 (vid. pág. 74).
- (2006). "Classical Trajectory and Monte Carlo Techniques". En: *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics*. Ed. por G. Drake. New York, NY: Springer New York, págs. 869-874 (vid. pág. 20).
- Olson, R. E., K. H. Berkner, W. G. Graham y col. (1978). "Charge-State Dependence of Electron Loss from H by Collisions with Heavy, Highly Stripped Ions". En: *Phys. Rev. Lett.* 41, págs. 163-166 (vid. pág. 8).
- Olson, R. E. y A. Salop (1977). "Charge-transfer and impact-ionization cross sections for fully and partially stripped positive ions colliding with atomic hydrogen". En: *Phys. Rev. A* 16, págs. 531-541 (vid. pág. 8).

- Olson, R. E., J. Ullrich y H. Schmidt-Böcking (1987). “Dynamics of multiply charged ion-atom collisions: $U^{32+} + Ne$ ”. En: *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 20, págs. L809-L814 (vid. pág. 54).
- Olson, R. E., J. Ullrich y H. Schmidt-Böcking (1989). “Multiple-ionization collision dynamics”. En: *Phys. Rev. A* 39, págs. 5572-5583 (vid. págs. 54, 74).
- Otranto, S., G. Gasaneo y C.R. Garibotti (2004). “Energy and cusp-conditions study for the He isoelectronic sequence”. En: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 217, págs. 12-17 (vid. págs. 31, 47).
- Peters, M. B., G. P. Katsoulis y A. Emmanouilidou (2022). “General model and toolkit for the ionization of three or more electrons in strongly driven atoms using an effective Coulomb potential for the interaction between bound electrons”. En: *Phys. Rev. A* 105, pág. 043102 (vid. pág. 25).
- Phaneuf, R. A. (1983). “Electron capture by slow $Fe\ q +$ ions from hydrogen atoms and molecules”. En: *Phys. Rev. A* 28, págs. 1310-1314 (vid. pág. 8).
- PTCOG (2023). *Particle Therapy Co-Operative Group*. URL: www.ptcog.site (visitado 2023) (vid. pág. 3).
- Reinhold, C. O. y C. A. Falcón (1986). “Classical ionization and charge-transfer cross sections for $H^+ + He$ and $H^+ + Li^+$ collisions with consideration of model interactions”. En: *Phys. Rev. A* 33, págs. 3859-3866 (vid. págs. 13, 53, 70).
- Reinhold, C. O., M. Melles, H. Shao y J. Burgdorfer (1993). “Ionization of Rydberg atoms by half-cycle pulses”. En: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 26, pág. L659 (vid. pág. 21).
- Rudd, M. E., T. V. Goffe, R. D. DuBois y L. H. Toburen (1985). “Cross sections for ionization of water vapor by 7-4000 keV protons”. En: *Phys. Rev. A* 31, págs. 492-494 (vid. pág. 50).
- Rudd, M. E., Y. -K. Kim, D. H. Madison y T. J. Gay (1992). “Electron production in proton collisions with atoms and molecules: energy distributions”. En: *Rev. Mod. Phys.* 64, págs. 441-490 (vid. págs. 50, 63, 65).
- Sarkadi, L (jun. de 2020). “Laser-induced nonsequential double ionization of helium: classical model calculations”. En: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 53, pág. 165401 (vid. pág. 25).
- (2016). “Classical trajectory Monte Carlo model calculations for ionization of the uracil molecule by impact of heavy ions”. En: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 49, pág. 185203 (vid. págs. 4, 50, 70, 71, 73, 77, 78, 82).

- (mayo de 2021). “Comparative study of classical theoretical descriptions of the ionization of atoms induced by few-cycle laser pulses”. En: *Phys. Rev. A* 103 (5), pág. 053113 (vid. pág. 25).
- Schmidt, M. W., K. K. Baldrige, J. A. Boatz y col. (1993). “General atomic and molecular electronic structure system”. En: *J. Comput. Chem.* 14, págs. 1347-1363 (vid. págs. 53, 55, 70, 73).
- Shah, M. B. y H. B. Gilbody (1985). “Single and double ionisation of helium by H^+ , He^{2+} and Li^{3+} ions”. En: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 18, pág. 899 (vid. págs. 35-37).
- Shah, M. B., P. McCallion y H. B. Gilbody (1989). “Electron capture and ionisation in collisions of slow H^+ and He^{2+} ions with helium”. En: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 22, págs. 3037-3045 (vid. pág. 37).
- Shinpaugh, J. L., R. A. McLawhorn, S. L. McLawhorn y col. (2012). “Low-energy electron emission from condensed targets induced by fast ions”. En: *J. Phys.: Conf. Ser.* 388, pág. 132015 (vid. pág. 50).
- Sigmund, P. (2004). “General Considerations”. En: *Stopping of Heavy Ions: A Theoretical Approach*. Ed. por P. Sigmund. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, págs. 19-28 (vid. pág. 19).
- Sigmund, P. y A. Schinner (2020). “The Bloch correction, key to heavy-ion stopping”. En: *Journal of Applied Physics* 128.10, pág. 100903 (vid. pág. 19).
- Simcic, J., D. R. Schultz, R. J. Mawhorter y col. (2010). “Measurement and calculation of absolute single- and multiple-charge-exchange cross sections for Fe^{q+} ions impacting CO and CO_2 ”. En: *Phys. Rev. A* 81, pág. 062715 (vid. pág. 74).
- Sisterson, J. (2005). “Ion beam therapy in 2004”. En: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 241, págs. 713-716 (vid. pág. 1).
- Sokol, O., E. Scifoni, W. Tinganelli y col. (2017). “Oxygen beams for therapy: advanced biological treatment planning and experimental verification”. En: *Phys. Med. Biol.* 62, págs. 7798-7813 (vid. pág. 2).
- Solov'yov, Andrey V., ed. (2017). *Nanoscale Insights into Ion-Beam Cancer Therapy*. Cham: Springer International Publishing (vid. págs. 2, 63).
- Stabler, R. C. (1964). “Classical Impulse Approximation for Inelastic Electron-Atom Collisions”. En: *Phys. Rev.* 133, A1268-A1273 (vid. pág. 8).
- Suit, H., T. DeLaney, S. Goldberg y col. (2010). “Proton vs carbon ion beams in the definitive radiation treatment of cancer patients”. En: *Radiotherapy and Oncology* 95, págs. 3-22 (vid. pág. 2).

- Surdutovich, E., O. I. Obolensky, E. Scifoni y col. (2009). “Ion-induced electron production in tissue-like media and DNA damage mechanisms”. En: *Eur. Phys. J. D* 51, págs. 63-71 (vid. pág. 63).
- Surdutovich, E. y A. V. Solov'yov (2017). “Multiscale Physics of Ion-Beam Cancer Therapy”. En: *Nanoscale Insights into Ion-Beam Cancer Therapy*. Ed. por A. V. Solov'yov. Springer International Publishing, págs. 1-60 (vid. pág. 3).
- Toburen, L. H., S. L. McLawhorn, R. A. McLawhorn y col. (2010). “Electron Emission from Amorphous Solid Water Induced by Passage of Energetic Protons and Fluorine Ions”. En: *Radiation Research* 174, págs. 107-118 (vid. pág. 50).
- Toburen, L. H., W. E. Wilson y R. J. Popowich (1980). “Secondary Electron Emission from Ionization of Water Vapor by 0.3- to 2.0-MeV He⁺ and He²⁺ Ions”. En: *Radiation Research* 82, pág. 27 (vid. pág. 50).
- Velayati, A. y E. Ghanbari-Adivi (2018). “Classical simulation of differential single charge transfer in fast proton-helium collisions”. En: *Eur. Phys. J. D* 72, pág. 100 (vid. pág. 41).
- Weber, Th., Kh. Khayyat, R. Dörner y col. (2001). “Abrupt Rise of the Longitudinal Recoil Ion Momentum Distribution for Ionizing Collisions”. En: *Phys. Rev. Lett.* 86, págs. 224-227 (vid. págs. 41, 43).
- Wetmore, A. E. y R. E. Olson (1988). “Electron loss from helium atoms by collisions with fully stripped ions”. En: *Phys. Rev. A* 38, págs. 5563-5570 (vid. pág. 23).
- Wolff, W., H. Luna, R. Schuch y col. (2016). “Water fragmentation by bare and dressed light ions with MeV energies: Fragment-ion-energy and time-of-flight distributions”. En: *Phys. Rev. A* 94, pág. 022712 (vid. pág. 56).
- Wood, C. J. y R. E. Olson (1999). “Double electron removal and fragmentation model of the H₂ molecule by highly charged ions”. En: *Phys. Rev. A* 59, págs. 1317-1328 (vid. págs. 24, 70).
- Wu, W., C. L. Cocke, J. P. Giese y col. (1995). “Observation of Direct Ionization of He by Highly Charged Ions at Low Velocity”. En: *Phys. Rev. Lett.* 75, págs. 1054-1057 (vid. págs. 38, 39).
- Zajfman, D. y D. Maor (1986). “Heisenberg core in classical-trajectory Monte Carlo calculations of ionization and charge exchange”. En: *Phys. Rev. Lett.* 56, págs. 320-323 (vid. pág. 25).
- Zhou, Y., C. Huang, Q. Liao y P. Lu (2012). “Classical Simulations Including Electron Correlations for Sequential Double Ionization”. En: *Phys. Rev. Lett.* 109, pág. 053004 (vid. págs. 25, 27, 28).

Zhou, Y., Q. Liao y P. Lu (2009). "Mechanism for high-energy electrons in nonsequential double ionization below the recollision-excitation threshold". En: *Phys. Rev. A* 80, pág. 023412 (vid. pág. 30).

Unidades Atómicas

En física atómica es extremadamente útil introducir un conjunto de unidades, denominadas *unidades atómicas* (a.u. por sus siglas en inglés), donde el radio de Bohr a_0 se toma como unidad de longitud. Por otra parte, como unidad de masa se emplea la masa del electrón y de momento angular, la constante de Planck \hbar . Finalmente, para completar el sistema de unidades, se establece como unidad de carga el valor absoluto de la carga del electrón e y la permitividad del vacío ε_0 igual a $1/(4\pi)$. Es decir,

$$a_0 = m = \hbar = e = 4\pi\varepsilon_0 = 1 \text{ a.u.} \quad (\text{A.1})$$

A partir de estas unidades se puede definir algunas cantidades derivadas. Por ejemplo, los niveles de energía no relativista de átomos hidrogenoides quedan expresados en este sistema por,

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \text{ a.u.} \quad (\text{A.2})$$

La energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno ($Z = 1, n = 1$) es $-1/2$ a.u. En consecuencia, la unidad atómica de energía es equivalente a 27.2116 eV. En cuanto a la unidad atómica de velocidad se toma igual a la velocidad v_0 del electrón en la primera órbita de Bohr del átomo de hidrógeno. Luego,

$$v_0 = \alpha c = 1 \text{ a.u.} \quad (\text{A.3})$$

donde α es una cantidad adimensional, llamada constante de estructura fina e igual a $\alpha = 1/137.036$, y c es la velocidad de la luz en el vacío. En unidades atómica queda $c = 137.036$ a.u.

Tab. A.1.: Sistema de unidades atómicas y su equivalencia en el Sistema Internacional.

<i>Cantidad</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Unidad Atómica</i>	<i>Valor</i>
Masa	m	Masa del electrón	9.109×10^{-31} kg
Carga	e	Carga del electrón	1.602×10^{-19} C
Momento angular	\hbar	Constante de Planck dividida por 2π	1.055×10^{-34} J s
Longitud	a_0	Radio de Bohr para átomo de H	5.291×10^{-11} m
Velocidad	$v_0 = \alpha c$	Velocidad del electrón en la primera órbita de Bohr	2.188×10^6 m/s
Tiempo	a_0/v_0	Tiempo requerido por un electrón en la primera órbita de Bohr para viajar un radio de Bohr	2.419×10^{-17} s
Energía	$\alpha^2 mc^2$	El doble del potencial de ionización del átomo de hidrógeno	27.2116 eV

Método de integración Runge-Kutta-Gill

Numerosos problemas de la Física, Química e Ingeniería se pueden modelar con ecuaciones diferenciales. Por ejemplo, el movimiento de partículas clásicas se describe por las leyes de Newton representadas por ecuaciones diferenciales de segundo orden en el tiempo. El movimiento de una partícula cuántica se describe por la ecuación de Schrödinger que involucra derivadas parciales de primer orden en el tiempo y de segundo orden en las coordenadas. Las ecuaciones de Maxwell, usadas para la descripción de fenómenos electromagnéticos, es otro ejemplo de un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas con derivadas parciales en el tiempo y en las coordenadas. Resolver los diferentes ejemplos de ecuaciones diferenciales implica encontrar funciones en un espacio de dimensión finita y, en la mayoría de los casos, se requiere de la implementación de métodos numéricos para su resolución.

En esta sección se discutirá el método de Runge-Kutta-Gill con paso temporal adaptativo. En primer lugar, se discuten algunas nociones básicas y se desarrollan los métodos de Runge-Kutta de orden 2 y 4. Finalmente, se detalla la implementación del métodos de Runge-Kutta-Gill con paso temporal adaptativo.

B.1. Métodos de Runge-Kutta

B.1.1. Nociones básicas

La forma general de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias es,

$$y'(t) \equiv \frac{dy(t)}{dt} = f(t, y(t)), \quad (\text{B.1})$$

donde t es una variable real, $f : \mathbb{R}^{n+1} \rightarrow \mathbb{R}$, $y : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^n$, y $y'(t) = (y'_1(t), \dots, y'_n(t))$. Por simplicidad se considerará el caso $n = 1$.

Para poder encontrar una solución única a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias es necesario contar con un valor inicial, es decir,

$$\begin{aligned} y'(t) &= f(t, y(t)), \\ y(t_0) &= y_0, \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

donde t_0 y y_0 son valores conocidos. La Ec. (B.2) conforma lo que se conoce como problema con valor inicial.

Las aplicaciones de métodos numéricos para la resolución de problemas con valores iniciales se realizan dentro de un intervalo finito de interés, $[t_0, T]$. Una de las estrategias numéricas más comunes es dividir el intervalo anterior en N subintervalos iguales,

$$t_0 < t_1 < t_2 < \dots < t_N = T,$$

con una longitud,

$$h = \frac{T - t_0}{N}. \quad (\text{B.3})$$

Luego, dado el valor inicial $y(t_0) = y_0$, calcular de forma recursiva las aproximaciones y_1, y_2, \dots, y_N de $y(t_i)$, $i = 1, \dots, N$. Para poder encontrar estas aproximaciones es necesario considerar la expansión de Taylor aplicada a la función $y(t)$ alrededor de t_i , esto es,

$$y(t_{i+1}) = y(t_i) + hy'(t_i) + \frac{h^2}{2!}y''(t_i) + \dots + \frac{h^m}{m!}y^{(m)}(t_i) + \frac{h^{m+1}}{(m+1)!}y^{(m+1)}(\xi_i), \quad (\text{B.4})$$

donde $\xi_i \in (t_i, t_{i+1})$. Para el caso particular $m = 1$, el desarrollo de Taylor es, $y(t_{i+1}) = y(t_i) + hy'(t_i) + (h^2/2!)y''(\xi_i)$. Si se consideran los dos primeros términos de esta última expansión, la aproximación a $y(t_{i+1})$ es

$$y(t_{i+1}) \approx y(t_i) + hy'(t_i) = y(t_i) + hf(t_i, y(t_i)). \quad (\text{B.5})$$

Esta expresión se conoce como método de Euler y consiste en calcular las aproximaciones y_{i+1} mediante la fórmula recursiva

$$y_{i+1} = y_i + hf(t_i, y_i). \quad (\text{B.6})$$

Esta expresión realiza una nueva estimación de y mediante el uso de la pendiente para extrapolar linealmente sobre el tamaño de paso h . Por otra parte, el término $h^2y''(\xi_i)/2!$ se conoce como error local de truncamiento del método de Euler y es de orden $\mathcal{O}(h^2)$. Este error se propaga con las aplicaciones sucesivas de la ecuación recursiva del método, produciendo un error global o total de truncamiento de $\mathcal{O}(h)$.

B.1.2. Métodos de Runge-Kutta de orden 2

Los métodos de Runge-Kutta permiten obtener la misma precisión que una determinada expansión de Taylor sin la necesidad de calcular derivadas de orden superior, que en muchas ocasiones no son fáciles de obtener, o bien, no se conocen de manera explícita. Sin embargo, el costo computacional se traslada a las numerosas evaluaciones de la función $f(t, y)$ realizadas en cada paso de la implementación de dichos métodos.

Considere que la aproximación y_{i+1} sea de la forma,

$$y_{i+1} = y_i + \alpha_1 k_1 + \alpha_2 k_2 \quad (\text{B.7})$$

donde k_1 y k_2 son dos constantes que se calculan a partir de

$$k_1 = hf(t_i, y_i), \quad (\text{B.8})$$

y

$$k_2 = hf(t_i + \alpha h, y_i + \beta k_1). \quad (\text{B.9})$$

Las constantes α_1 , α_2 , α y β se eligen de forma que el la Ec. B.7 sea tan precisa como la expansión de Taylor de orden 2. Para ello basta con que estas constantes satisfagan las condiciones¹,

$$\begin{aligned}\alpha_1 + \alpha_2 &= 1. \\ \alpha_2\alpha &= \frac{1}{2}. \\ \alpha_2\beta &= \frac{1}{2}.\end{aligned}\tag{B.10}$$

Dado que existen más incógnitas que ecuaciones, se pueden elegir distintas combinaciones de las constantes α_1 , α_2 , α y β para obtener distintos métodos de Runge-Kutta de orden 2. Por ejemplo una opción podría ser,

$$\alpha_1 = \alpha_2 = 1/2, \quad \alpha = \beta = 1.$$

Esta elección se conoce como método de Euler modificado y tiene la forma,

$$\begin{aligned}k_1 &= hf(t_i, y_i), \\ k_2 &= hf(t_i + h, y_i + k_1), \\ y_{i+1} &= y_i + \frac{1}{2}(k_1 + k_2), \quad i = 0, 1, \dots, N - 1.\end{aligned}\tag{B.11}$$

Al derivar el método de Euler modificado se trunca los términos que corresponden a derivadas de orden superior a 2, esto es, términos que contienen h^3 y de orden superior. Por lo tanto, el error de truncamiento es $\mathcal{O}(h^3)$; y el error global será $\mathcal{O}(h^2)$.

Considerando otras combinaciones que verifiquen las condiciones (B.10) se obtienen otros métodos de Runge-Kutta de orden 2. Por ejemplo, si se eligen las siguientes constantes,

$$\alpha_1 = 0, \quad \alpha_2 = 1, \quad \alpha = \beta = 1/2,$$

¹Ver Ref. Hernandez-Ramos y col., 2017 para su deducción.

se obtiene el método de punto medio y que viene dado por,

$$\begin{aligned} k_1 &= hf(t_i, y_i), \\ k_2 &= hf\left(t_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_1\right), \\ y_{i+1} &= y_i + k_2, \quad i = 0, 1, \dots, N - 1. \end{aligned} \tag{B.12}$$

Si ahora se eligen las siguientes constantes,

$$\alpha_1 = 1/4, \quad \alpha_2 = 3/4, \quad \alpha = \beta = 2/3,$$

se obtiene el método de Heun y que viene dado por,

$$\begin{aligned} k_1 &= hf(t_i, y_i), \\ k_2 &= hf\left(t_i + \frac{2}{3}h, y_i + \frac{2}{3}k_1\right), \\ y_{i+1} &= y_i + \frac{1}{4}k_1 + \frac{3}{4}k_2, \quad i = 0, 1, \dots, N - 1. \end{aligned} \tag{B.13}$$

En todos los casos, el error de truncamiento es $\mathcal{O}(h^3)$ y el error global es $\mathcal{O}(h^2)$, y se clasifican como métodos de Runge-Kutta de orden 2.

B.1.3. Runge-Kutta de orden 4

En este caso el esquema numérico, si bien es más complejo, sigue la misma receta que los métodos anteriores de orden 2, es decir, lograr una precisión similar de la expansión de Taylor de orden 4 sin calcular las derivadas de la función $f(t, y)$, y obtener un error local de truncamiento $\mathcal{O}(h^5)$. Para implementar este método se lleva a cabo el siguiente esquema,

$$\begin{aligned} k_1 &= hf(t_i, y_i), \\ k_2 &= hf(t_i + h/2, y_i + k_1/2), \\ k_3 &= hf(t_i + h/2, y_i + k_2/2), \\ k_4 &= hf(t_i + h, y_i + k_3), \\ y_{i+1} &= y_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4), \quad i = 0, 1, \dots, N - 1. \end{aligned} \tag{B.14}$$

B.1.4. Runge-Kutta-Gill de orden 4

En este caso el algoritmo de este método es,

$$\begin{aligned}k_1 &= hf(t_i, y_i), \\k_2 &= hf(t_i + h/2, y_i + k_1/2), \\k_3 &= hf\left(t_i + h/2, y_i + \frac{1}{2}(-1 + \sqrt{2})k_1 + \left(1 - \frac{1}{2}\sqrt{2}\right)k_2\right), \\k_4 &= hf\left(t_i + h, y_i - \frac{1}{2}\sqrt{2}k_2 + \left(1 + \frac{1}{2}\sqrt{2}\right)k_3\right), \\y_{i+1} &= y_i + \frac{1}{6}\left[k_1 + (2 - \sqrt{2})k_2 + (2 + \sqrt{2})k_3 + k_4\right], \quad i = 0, 1, \dots, N - 1.\end{aligned}\tag{B.15}$$

El mérito de este método es que provee de un excelente balance en la conservación de la energía del sistema, precisión y simplicidad de programación. Para otras implementaciones numéricas usadas en la resolución de ecuaciones diferenciales se sugiere consultar Abramowitz y Stegun, 1965.

B.2. Métodos adaptativos

Hasta aquí se han empleado variantes del método de Runge-Kutta con paso h constante para resolver ecuaciones diferenciales ordinarias. Esto puede ser bastante útil para un sinnúmero de problemas, no obstante, en sistemas de mayor complejidad, el tiempo computacional es una variable que se debe tener presente. Los algoritmos que ajustan automáticamente el tamaño del paso pueden disminuir el coste computacional sin comprometer su precisión.

Para poder implementar un algoritmo que determine el tamaño del paso se puede fijar una tolerancia deseada ϵ y expresarla en términos de los parámetros de las trayectorias que siguen las partículas. Por ejemplo, para una partícula orbitando alrededor de un núcleo fijo se puede definir la tolerancia en términos de la relación $|\Delta\mathbf{r}|/|\mathbf{r}|$, donde $\Delta\mathbf{r}$ es el vector de cambio de posición para una un paso temporal $h = \Delta t$. Esto es,

$$|\Delta\mathbf{r}| \simeq \epsilon|\mathbf{r}|.$$

Ahora, el cambio de posición $\Delta \mathbf{r}$ se puede aproximar mediante la siguiente ecuación,

$$\Delta \mathbf{r} = \mathbf{v}\Delta t + \frac{1}{2}\dot{\mathbf{v}}\Delta t^2,$$

donde se considera que la aceleración $\dot{\mathbf{v}}$ es constante para un paso temporal pequeño. Multiplicando la última ecuación por $\Delta \mathbf{r}/(r^2\Delta t^2)$ y resolviendo para Δt , se obtiene,

$$\Delta t^2 = \epsilon^2 \left[\frac{v^2}{r^2} + \frac{\epsilon |\dot{\mathbf{v}}|}{2r} \right]^{-1}. \quad (\text{B.16})$$

El valor ϵ se define en base al error de cálculo deseado y de este modo se puede ajustar el tamaño del paso durante la simulación.

Se ha determinado que el paso temporal definido por la Ec. (B.16) es muy sensible a la excentricidad de la órbita que realiza la partícula (Abrines y Percival, 1966). Además, se ha notado que para diferentes elecciones de ϵ , los errores empeoraban para órbitas de gran excentricidad o donde el momento angular l de la partícula orbitando alrededor del núcleo era $l \leq 0.1l_{\max}$, siendo l_{\max} el momento angular de una partícula en una órbita circular. Para una partícula de masa μ alrededor de un núcleo con carga Z y energía E_0 este valor se determina mediante $l_{\max}^2 = Z^2/2\mu|E_0|$.

Para corregir este problema se multiplica ϵ por $\beta_0^{1/4}$, donde

$$\beta_0 = \frac{l_0^2}{l_{\max}^2}$$

y $l_0 = |\mathbf{r}_0 \times \mathbf{p}_0|$ es el momento angular inicial. Por lo tanto, el valor de β_0 queda definido al inicio de la simulación.

Índice de figuras

1.1	Causas de muertes a nivel mundial en términos porcentuales. El cáncer se posiciona en segundo lugar como causa de muerte, solo superada por afecciones cardiovasculares.	2
2.1	Esquema de un sistema de colisiones de 3 cuerpos conformado por un proyectil incidente (P) y un blanco atómico compuesto por su núcleo (T) y un electrón e	11
2.2	Distribuciones del parámetro de impacto b del proyectil incidente. (a) Distribución uniforme en b^2 , (b) en b . (c) Histogramas de ambas distribuciones.	12
2.3	(a) Función $w(r)$ para el estado fundamental del átomo de H y sus respectivos (b) histogramas para de los valores radiales y (c) de momento. Los histogramas se comparan con las Ecs. (2.8) y (2.9) (líneas de trazos) y con sus respectivas distribuciones cuánticas (líneas de punto y trazo).	15
2.4	(a) Distancias radiales del proyectil (P), núcleo (T) y electrón del blanco atómico (e) en función de la coordenada z_P del proyectil. (b) Coordenadas y vs z de cada una de las partículas del sistema de colisión para un evento de captura electrónica en una colisión de 100 keV $p + H$	16
2.5	Idem a la Figura 2.4 para un proceso de ionización para 100 keV $p + H$	17

2.6	Regiones de validez aproximadas de diferente modelos teóricos. Se muestra la relación entre las cargas del proyectil y blanco, Z_P/Z_T , como función de la razón entre la velocidad de impacto y la velocidad orbital del electrón v_e . Los métodos teóricos son: close coupling de orbitales atómicos (AO) y orbitales moleculares (MO), trayectorias clásicas Monte Carlo (CTMC), primera aproximación de Born (FBA) y ondas distorsionadas (CDW). (Adaptada de la Ref. Olson (2006))	20
3.1	Gráfico de contorno del término $r^2 V_{\text{HC}}(r, p)$. Este término se vuelve extremadamente repulsivo cuando $r p \ll \xi$	27
3.2	Gráfico de $E^{\text{Coul}}(1 - e^{(E_0 - E^{\text{Coul}})/\Gamma})$ como función de E^{Coul} para $E_0 = -2.91$ a.u.	29
3.3	Evolución del término r_{12}^{-1} para dos electrones activos en átomos de He calculado por el método HC-CTMC con diferentes parámetros de ξ	30
3.4	Evolución del término r_{12}^{-1} provisto por el método EB-CTMC para diferentes valores del parámetros de E_0	31
3.5	Gráficos de Dalitz calculados por el método HC-CTMC con (a) $\xi = 0.79$ y (b) $\xi = 0.894$	33
3.6	Gráficos de Dalitz calculados por el método EB-CTMC con (a) $E_0 = -3.4$ a.u. y (b) $E_0 = -2.91$ a.u.	33
3.7	Diagramas de energía calculadas por el método HC-CTMC para procesos de ionización con impacto de protones a 100 keV: (a) $\xi = 0.78$; (b) $\xi = 0.79$; (c) $\xi = 0.80$; y (d) $\xi = 0.894$. Las líneas de trazos verticales indican la posición exacta de los potenciales de ionización para el átomo de He.	34
3.8	Diagramas de energía calculadas por el método EB-CTMC para procesos de ionización con impacto de protones a 100 keV: (a) $E_0 = -3.4$ a.u.; (b) $E_0 = -2.91$ a.u. Las líneas de trazos verticales indican la posición exacta de los potenciales de ionización para el átomo de He	35
3.9	Secciones eficaces para captura e ionización simple como función del parámetro ξ calculadas con el método HC-CTMC y para colisiones de 100 keV $\text{H}^+ + \text{He}$. El valor de α se fijó igual a 2. Las líneas punteadas representan los valores experimentales para estas secciones eficaces (Shah y Gilbody, 1985).	36

3.10	Secciones eficaces como función de la energía de impacto calculadas con el método HC-CTMC para simple ionización (SI), captura simple (SC), transfer-ionización (TI) y doble ionización (DI) en colisiones de $H^+ + He$. Las curvas sólidas corresponden al parámetro $\xi = 0.894$ y las de trazo a aquel igual a $\xi = 0.79$. Datos experimentales de las referencias (Shah y Gilbody, 1985; Shah, McCallion y col., 1989) son círculos y cuadros vacíos: SC; círculos y diamantes llenos: SI; triángulos hacia arriba y abajo vacíos: TI; y cuadros llenos: DI.	37
3.11	Idem a Figura 3.10 para el modelo EB-CTMC. Teoría: curvas sólidas, $E_0 = -2.91$ a.u.; curvas de trazos: $E_0 = -3.4$ a.u.	38
3.12	Razón entre σ_{SI} y σ_{SC} como función de la velocidad de impacto del proyectil v_P para los métodos HC-CTMC y EB-CTMC para proyectiles de (a) C^{6+} y (b) O^{8+} . Datos experimentales de Wu y col. (1995) (círculos vacíos).	39
3.13	Distribución de momento transversal, p_t , del recoil para el canal de SC en colisiones de $H^+ - He$ y energías de impacto de 50, 80 y 100 keV. Teoría: métodos HC y EB-CTMC con parámetros $\xi = 0.894$ y $E_0 = -2.91$ a.u. (líneas sólida y de trazos, respectivamente); y CTMC-IEV (línea de trazo y punto delgada). Datos experimentales: Martin y col. (1981) y Focke y col. (2017).	40
3.14	Secciones eficaces diferenciales como función del momento transversal, p_t , calculadas con los métodos HC (columna izquierda) y EB-CTMC (columna derecha) en procesos de ionización simple con energías de impacto de 50, 80 y 100 keV.	42
3.15	Secciones eficaces diferenciales como función del momento longitudinal, p_z , calculadas con los métodos HC (columna izquierda) y EB-CTMC (columna derecha) en procesos de ionización simple con energías de impacto de 50, 80 y 100 keV. Los resultados de ambos métodos para 80 keV se comparan con los datos Expt. de Kravis y col. (1996) correspondientes a una energía de impacto de 73 keV. Los casos de 100 keV se contrastan con datos Expt. de Weber y col. (2001). Además se agregan los resultados teóricos de Focke y col. (2017).	43

3.16	Secciones eficaces doble diferenciales para procesos de doble ionización calculadas por el método EB-CTMC para 100 keV (columna izquierda) y 300 keV (columna derecha) en colisiones de protón-He (a,b) como función de los ángulos de emisión (θ_1, θ_2); y como función del ángulo entre los electrones emitidos θ_{12}	45
3.17	Secciones eficaces doble diferenciales para procesos de doble ionización calculadas por el método EB-CTMC para 100 keV (columna izquierda) y 300 keV (columna derecha) en colisiones de protón-He (a,b) como función de las energías de los electrones emitidos (E_1, E_2); y (c,d) como función de la energía relativa y ángulo entre los electrones emitidos (E_{12}, θ_{12}).	46
4.1	SESD en función de la energía y ángulo del electrón emitido en procesos de ionización de H ₂ O por impacto de iones C ⁶⁺ (a y b), O ⁸⁺ (c y d) y Si ¹³⁺ (e y f). Las energías de impacto de los iones de C ⁶⁺ y Si ¹³⁺ es igual 4 MeV/u mientras que para O ⁸⁺ es igual a 3.75 MeV/u. Los datos experimentales y los resultados de CDW-EIS son los reportados por Bhattacharjee, Biswas y col. (2017) y Bhattacharjee, Bagdia y col. (2018).	57
4.2	Sección eficaz total de ionización neta σ_{net} como función de la carga del proyectil Z_P . La línea representa el mejor ajuste obtenido con una ley de potencia de tipo Z_P^b	58
4.3	Escaleo de las SESD como función de la energía de los electrones emitidos en procesos de ionización de H ₂ O por impacto de iones C ⁶⁺ , O ⁸⁺ y Si ¹³⁺ . Las energías de impacto de los iones de C ⁶⁺ y Si ¹³⁺ es igual 4 MeV/u mientras que para O ⁸⁺ es igual a 3.75 MeV/u. Los datos experimentales y los resultados de CDW-EIS son los reportados por Bhattacharjee, Biswas y col. (2017) y Bhattacharjee, Bagdia y col. (2018).	60
4.4	Probabilidad de los procesos de ionización simple y múltiple como función del parámetro de impacto en colisiones de iones de C ⁶⁺ , O ⁸⁺ y Si ¹³⁺ con moléculas de H ₂ O. Las contribuciones de los procesos 1-Ion a 4-Ion se muestran explícitamente junto con las correspondientes a la ionización múltiple (Múltiple-Ion) y la ionización total (Total-Ion).	61

4.5	Fracciones de estado de carga de la molécula de H ₂ O en retroceso (<i>recoil</i>) y sus fragmentos tras el impacto de C ⁶⁺ , O ⁸⁺ y Si ¹³⁺ a 4 MeV/u. Se muestran los datos reportados por Müller y col. (1986) para impacto de iones de N ⁷⁺ y Fe ¹⁵⁺ a 1.4 MeV/u para un análisis comparativo.	63
4.6	SESD más el término de corrección propuesto por le Ec. (4.9) como función de la energía para colisiones de 4 MeV/u C ⁶⁺ , Si ¹³⁺ y 3.75 MeV/u O ⁸⁺ sobre H ₂ O. Los datos experimentales corresponden a los reportados en Bhattacharjee, Biswas y col. (2017) y Bhattacharjee, Bagdia y col. (2018).	66
5.1	Descripción geométrica de la molécula de uracilo (C ₄ H ₄ N ₂ O ₂). .	70
5.2	Densidades electrónicas en el plano molecular para el primer orbital (primera fila) y el segundo orbital (segunda fila) de uracilo en su estado fundamental. (a) y (d) corresponden al método Ad-CTMC; (b) y (e) a la descripción cuántica (Schmidt y col., 1993); y (c) y (f) al método 1MC-CTMC (L. Sarkadi, 2016). 73	
5.3	SEDD en función de la energía a diferentes ángulos de emisión. Teorías: línea roja sólida delgada: CDW-EIS; línea verde de trazo delgada: CB1; línea gris punteada: 1MC-CTMC (L. Sarkadi, 2016); línea azul de trazo: Ad-CTMC (contribución de ionización simple), línea cian de trazo y punto: Ad-CTMC (contribución de ionización múltiple) y línea sólida negra: Ad-CTMC (contribución de ionización total). Las contribuciones de los procesos Auger se suman de acuerdo a lo que se indica en el texto. Los datos experimentales corresponden a Agnihotri, Nandi y col. (2013).	78
5.4	SEDD en función de la energía a diferentes ángulos de emisión. Teorías y datos experimentales como en la Figura 5.3.	79
5.5	SEDD en función del ángulo de emisión electrónica a diferentes energías. Teorías y datos experimentales como en la Figura 5.3.	80
5.6	SESD en función (a) del ángulo de emisión electrónico y (b) de la energía de los electrones emitidos. Teorías y datos experimentales como en la Figura 5.3.	81

5.7	SET (TCS en el gráfico) en función de la energía de impacto del proyectil. Los resultados experimentales son los reportados por Agnihotri, Kasthurirangan, Nandi, Kumar, Galassi y col. (2012) y Agnihotri, Kasthurirangan, Nandi, Kumar, Champion y col. (2013) para proyectiles de C^{6+} , O^{6+} y F^{6+} y se comparan contra los resultados teóricos provistos por los métodos: CB1, CDW-EIS y COB-CTMC (Agnihotri, Kasthurirangan, Nandi, Kumar, Champion y col., 2013); 1MC-CTMC (L. Sarkadi, 2016); IAM PCM (Lüdde y col., 2020); y el presente Ad-CTMC.	82
5.8	Probabilidades de ionización simple y múltiple en función del parámetro de impacto para colisiones de C^{6+} de 3.5 MeV/u en (a) uracilo y (b) 4 MeV/u C^{6+} (Sección 4.2).	83

Índice de cuadros

4.1	Orbitales moleculares y potenciales de ionización para iones H_2O^{q+} para transiciones verticales calculadas con GAMESS con base 3-21G y un esquema UHF (Schmidt y col., 1993).	53
4.2	Sección eficaz total para procesos de ionización σ_{net} en 10^{-15} cm^2 para los tres sistemas estudiados. Los resultados del método CTMC incluyen la contribución que surge del término de corrección de la Ec. (4.9).	65
4.3	Energía promedio de los electrones secundarios (en eV) para 4 MeV/u C^{6+} , Si^{13+} y 3.75 MeV/u O^{8+} en colisiones con H_2O . Los datos experimentales se han obtenido por integración numérica de los datos reportados por Bhattacharjee, Biswas y col. (2017) y Bhattacharjee, Bagdia y col. (2018) por medio de la Ec. (4.9).	67
5.1	Población de Mulliken y energía de enlace de los orbitales moleculares (OM) de uracilo.	72
A.1	Sistema de unidades atómicas y su equivalencia en el Sistema Internacional.	98

Producción científica

Publicaciones en revistas científicas internacionales con referato

1. N. D. Cariato, N. Bachi and S. Otranto, 2023. Differential Description of Multiple Ionization of Uracil by 3.5 MeV/u C6+ Impact. *Atoms* **11**, 38.
2. N. Bachi, S. Otranto and K. Tokesi, 2023. Electron-Impact Ionization of Carbon. *Atoms* **11**, 16.
3. N. D. Cariato, N. Bachi and S. Otranto, 2022. C6+ -impact ionization of uracil at MeV/u impact energies: The role of the multiple-ionization channel. *Phys. Rev. A* **106**, 012808.
4. N. Bachi, S. Otranto, G. S. Otero and R. E. Olson, 2019. The role of multiple ionization of H2O in heavy ion collisions. *Phys. Med. Biol.* **64**, 205020.
5. S. Otranto, N. Bachi and R. E. Olson, 2019. Cross section scaling for H2O ionization by highly-charged ion impact. *Eur. Phys. J. D* **73**, 41.
6. N. Bachi and S. Otranto, 2019. Evaluation of differential cross sections using classical two-active electron models for He. *Eur. Phys. J. D* **73**, 4.
7. N. Bachi and S. Otranto, 2018. A closer insight into classical models for the He atom with two-active electrons. *Eur. Phys. J. D* **72**, 127.

Proceedings de conferencias

1. N. Bachi, G. S. Otero, S. Otranto, and R. E. Olson, 2019. The role of multiple electron processes for fast ion H₂O collisions. *AIP Conference Proceedings* **2160**, 070006.

Resúmenes extendidos

1. N Bachi, G S Otero, S Otranto, R E Olson, 2020. The role of multiple ionization in fast highly charged ions collisions on H₂O. *Journal of Physics: Conference Series* **1412**, 152056.
2. N Bachi, S Otranto, R E Olson, 2020. Cross section scaling for the ionization of H₂O by highly charged ions. *Journal of Physics: Conference Series* **1412**, 152096.

