

# TÉCNICA ANALÍTICA PARA LA EVALUACIÓN DE LA CONTRIBUCIÓN A LA ENERGÍA MEDIA DE EXCITACIÓN DEL AGUA LÍQUIDA DEBIDO A LOS NIVELES DE EXCITACIÓN MOLECULARES

## ANALYTICAL PROPOSAL FOR THE ASSESSMENT OF THE MOLECULAR EXCITATION LEVELS TO THE MEAN EXCITATION ENERGY: APPLICATION TO THE WATER MOLECULE

Federico Alejandro Geser<sup>\*1,2</sup> y Mauro Valente<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física Enrique Gaviola, CONICET, FAMAF, UNC, Córdoba, 5000, Argentina.

<sup>2</sup>Laboratorio de Investigaciones e Instrumentación en Física Aplicada a la Medicina e Imágenes por Rayos X - LIIFAMIR<sup>®</sup>, FAMAF, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, 5000, Argentina.

<sup>3</sup>Centro de Física e Ingeniería en Medicina CFIM, Depto. de Ciencias Físicas, Universidad de la Frontera, Temuco, 4780000, Chile.

Recibido: 03/03/2020 ; Aceptado: 31/08/2020


Una de las magnitudes de mayor relevancia en la física de radiaciones, en general, y en la determinación del poder de frenado, en particular, así como el consecuente depósito de energía y dosis absorbida en distintos materiales, es la energía media de excitación ( $\langle I \rangle$ ). El presente trabajo reporta una metodología original para un abordaje analítico describiendo en detalle las contribuciones parciales debido a excitaciones/ionizaciones que permite establecer un marco referencial para el cálculo teórico de  $\langle I \rangle$ . Para ello, se emplean dos modelos de respuesta dieléctrica de los materiales, concluyendo que un decaimiento del orden de  $\omega^{-2}$  es necesario como condición débil para que la función óptica de pérdida de energía asegure la convergencia de las integrales. Se discuten los primeros cuatro niveles de excitación de la molécula de agua y las bandas difusas, y se las trata mediante un esquema analítico. Dichos resultados son contrastados con el cálculo numérico de las integrales, proveyendo un método teórico para la determinación de la contribución de estos niveles al valor de  $\langle I \rangle$  en el caso del agua líquida.

*Palabras clave:* energía media de excitación, molécula de agua, función óptica de pérdida de energía.

The mean excitation energy  $\langle I \rangle$  is a fundamental quantity in radiation physics, concerning energy deposition in matter and absorbed dose analytical estimations for charged particles. The stopping of swift ions in different materials strongly depends on this parameter among others. This work intends to fill in part, an empty hole in the theory of stopping power: the need of analytically and theoretically assess the  $\langle I \rangle$ -value for materials. The definition of the mean excitation energy using the dielectric response function is analytically integrable if the inelastic cross section parameters are known. Some dielectric models were studied, aimed at calculating the hIi-value for liquid water by theoretical means, reaching the conclusion that a decay of the order of  $\omega^{-2}$  in frequency (energy) is needed as weak condition of the optical energy-loss function for the integrals to converge. Afterwards, the first four discrete excitation levels and the diffuse bands for water are treated in a fully analytical scheme, and further compared with numerical results, providing the contribution of these levels to  $\langle I \rangle$ , with the aim of testing the proposed analytical model.

*Keywords:* average excitation energy, water molecule, optical energy loss function.

<https://doi.org/10.31527/analesafa.2020.31.4.157>

 ISSN 1850-1168 (online)

### I. INTRODUCCIÓN

La teoría del poder de frenado fue propuesta originalmente por Niels Bohr [1], sostenida por una visión clásica basada en trayectorias periódicas y cerradas descritas por la acción cuantizada propuesta separadamente Wilson [2] y Sommerfeld [3]. Ésta descripción implicó la *condición adiabática de Bohr*, según la cual un electrón moviéndose en una de dichas trayectorias logra *orbitar* varios ciclos sin transferencia energética desde el ión cargado; e introdujo a su vez la necesidad de calcular una frecuencia promedio  $\bar{\omega}$  con el objetivo de comparar los tiempos característicos de interacción con los períodos orbitales. El primer acercamiento de Bohr a este problema no fue capaz de lograr una

definición acabada para este promedio, por lo que él mismo propuso un cálculo más preciso introduciendo el tratamiento de las colisiones *lejanas* y *cercanas*. Para ello, se utiliza el parámetro de impacto  $b$ , siendo el régimen de colisión distante aquel para el cual  $b \gg |\vec{x}|$ , donde  $\vec{x}$  es la posición del electrón vista desde el núcleo, considerado como armónicamente ligado en la condición adiabática, lo cual indujo a Bohr a proponer la primera definición de  $\bar{\omega}$  como un *promedio geométrico*:

$$\ln(\bar{\omega}) = \frac{\sum_n f_n \ln(\omega_n)}{\sum_n f_n}, \quad (1)$$

\* fgeser@famaf.unc.edu.ar, valente@famaf.unc.edu.ar

expresión en la cual  $\omega_n$  representa las frecuencias características de oscilación,  $f_n$  la fracción de electrones atómicos oscilando a frecuencia  $\omega_n$ , también denominadas *intensidades de los osciladores*, y la normalización satisface la regla de suma de Thomas-Reiche-Kuhn [4]  $\sum_n f_n = Z_t$ , siendo  $Z_t$  el número atómico ( $Z$ ) del material.

Una definición de  $f_n$  cuya base fuera la mecánica cuántica debió esperar hasta 1930, siendo Hans Bethe [5, 6] quien extendió el cálculo del poder de frenado utilizando la ecuación de Schrödinger. Este modelo también es válido dentro de cierto rango, delimitado por el conocido como *parámetro de Sommerfeld*  $\kappa = \frac{Z_p e^2}{\hbar v}$  [7], donde  $Z_p e^2$  es la carga eléctrica del proyectil y  $v$  su velocidad. Además, se logró una expresión similar a la fórmula (1) para el cálculo de la *energía media de excitación*  $\langle I \rangle = \hbar \bar{\omega}$ , básicamente reemplazando  $\hbar \omega_n = E_n - E_0$ , donde  $E_n$  representa los niveles de energía del átomo. La intensidad de los osciladores está dada por  $f_{n,0} = f_{n,0}^q q^{-2}$ , donde  $f_{n,0}^q$  corresponde a las *intensidades de los osciladores generalizadas* [6].

Ambas aproximaciones son válidas en un régimen de baja densidad (acercándose incluso al caso de un gas ideal), situaciones en las que las interacciones pueden aproximarse como uno a uno entre el ión y los electrones atómicos. En casos realistas debe considerarse que el campo eléctrico del proyectil es capaz de afectar otros átomos, por lo tanto dando lugar a efectos de polarización no despreciables [8, 9]. Para la descripción del poder de frenado en estas condiciones, se utiliza la electrodinámica clásica [10, 11]. En este aspecto, cabe remarcar que se obtiene nuevamente un promedio sobre las posibles frecuencias capaces de recibir los electrones atómicos, pero pesado en términos de la *función de respuesta dieléctrica óptica*  $\varepsilon(\omega)$ , que contiene información sobre las características dinámicas del material en relación a su respuesta a una perturbación externa:

$$\ln(\bar{\omega}) = \frac{\int_0^{\infty} |\Im m(1/\varepsilon(\omega))| \omega \ln(\omega) d\omega}{\int_0^{\infty} |\Im m(1/\varepsilon(\omega))| \omega d\omega}, \quad (2)$$

donde  $\Im m(z)$  es la parte imaginaria de  $z$ . La función de respuesta dieléctrica depende, típicamente, del momento transferido  $q$ , además de la frecuencia  $\omega$ . De hecho, la función  $\varepsilon(\omega, q)$  se conoce como *superficie de Bethe* del material, y el caso asintótico  $q \rightarrow 0$  se conoce como *límite óptico* [12, 13]. En el presente trabajo se modelará la *función óptica de pérdida de energía* u *oELF* (por sus siglas en inglés *optical energy loss function*), dada por  $\eta(\omega) = \Im m(1/\varepsilon(\omega))$ . Una expresión general para la función de respuesta dieléctrica es  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = 1 + \int_0^{\infty} f(\tau) \exp(i\omega\tau) d\tau$  [11], y la *oELF* puede a partir de aquí escribirse como:

$$\eta(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}, \quad (3)$$

donde puede verificarse directamente que  $\eta(-\omega) = -\eta(\omega)$ . Esta propiedad será muy útil para el modelo que se desarrollará en este trabajo.

Existen en la literatura, excelentes trabajos que buscan aproximar el valor de  $\langle I \rangle$  para distintos materiales. Parti-

cularmente interesantes e importantes son los trabajos sobre la molécula de agua líquida de D. Emfietzoglou y M. Dingfelder [14, 15] que ilustran en detalle cómo aplicar un procedimiento estándar para un caso particular. Más allá del excelente trabajo modelando la superficie de Bethe para los niveles moleculares discretos y continuos (ionizaciones), con un tratamiento particular del estado fundamental, e incluso alejándose del límite óptico ( $q \neq 0$ ) [16, 17], sigue sin presentarse un entendimiento profundo de las razones teóricas que permiten utilizar funciones tipo Drude como herramienta para integrar los diferentes mecanismos de pérdida energética del ión. En el presente trabajo se establece una primera aproximación a este análisis, mostrando que la *oELF* (3) puede ser integrada como según la Ec. (2) por medios analíticos, sin recurrir al cálculo numérico. Estas justificaciones pretenden dar relevancia a los resultados de métodos numéricos aplicados a distintos materiales, particularmente a aquellos incluidos en los trabajos de Emfietzoglou y Dingfelder.

## II. MÉTODOS Y TEORÍA

### Método analítico propuesto para la integración

El método analítico que se propone consiste principalmente en la utilización del análisis complejo, como sigue:

1. Las integrales de la fórmula (2) pueden extenderse al plano complejo utilizando alguna curva adecuada  $\sigma$  de la forma:

$$\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega \longrightarrow \int_{\sigma} f(z) dz ; z \in \mathbb{C}.$$

2. Debe chequearse que las integrales extendidas convergen a la integral impropia original sobre el eje real de frecuencias. Para ello se utiliza la siguiente propiedad [18]: si existe un número real  $M > 0$  tal que  $|f(z)| \leq M$ , entonces:

$$\left| \int_{\sigma} f(z) dz \right| \leq ML, \quad (4)$$

donde  $L$  es la longitud de la curva.

3. Finalmente, una vez verificada la convergencia, puede aplicarse el teorema de los residuos a las integrales extendidas, utilizando los polos correspondientes según la *oELF* [18]:

$$\int_{\sigma} f(z) dz = 2\pi i \sum_j \text{Res}(f(z)) \Big|_{z_j}, \quad (5)$$

donde  $\{z_j\}$  representa dichos polos.

### Modelos de respuesta dieléctrica

Un ejercicio didáctico consiste en estudiar el modelo de Debye [19]. El mismo se caracteriza por una función de respuesta dieléctrica que supone al material conformado por dipolos no interactuantes en presencia de un campo externo alternante (en este caso el del ión). Normalizando a la permitividad dieléctrica del vacío  $\varepsilon_0$ , el modelo resulta:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_0}, \quad (6)$$

donde  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ ,  $\varepsilon_s$  es la permitividad estática (en el límite de baja frecuencia),  $\varepsilon_\infty$  es la permitividad de alta frecuencia y  $\tau_0$  el tiempo de relajación característico del material.

Por otro lado, se utilizará el modelo de Drude [20]. Este modelo basado en la mecánica clásica, considera los electrones *ligados* con una fuerza armónica amortiguada, sobre los cuales actúa además un campo eléctrico. Si se normaliza a la permitividad de vacío, este modelo asume la siguiente forma:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{Z_t} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}, \quad (7)$$

donde  $\omega_p$  es la frecuencia de plasmón,  $f_j$  la intensidad de los osciladores,  $\omega_j$  las frecuencias características de oscilación y  $\gamma_j$  las constantes de amortiguamiento. La energía de plasmón del agua líquida es  $E_p = \hbar\omega_p = 21.4$  eV. Este modelo propone describir los electrones como osciladores armónicos *ligados* al núcleo, y es por tanto adecuado para realizar un tratamiento de datos fenomenológicos de excitación. Sin embargo, estos parámetros que provienen de la mecánica cuántica pueden ser directamente determinados por medios teóricos. Típicamente, el modelo de Drude es utilizado para calcular el aporte de los niveles de ionización en vez de las excitaciones discretas, porque para éstos últimos se utiliza la *función de Drude derivada*, [14, 15] que es más pronunciada en su máximo alrededor de  $\omega_j$ , y por lo tanto “más discreta”, presentando además un decaimiento asintótico del orden  $\omega^{-3}$  para altas frecuencias. Sin embargo, como el comportamiento a altas frecuencias de las funciones de Drude estándar es suficiente para que las integrales sean convergentes, y dado que el modelo de Drude está diseñado a partir de considerar electrones ligados armónicamente, el presente trabajo implementará dicho modelo junto con parámetros ajustados a partir de estimaciones experimentales de las secciones eficaces de interacción inelásticas IXS (a partir de las siglas en inglés *inelastic cross section*) [15]. Nuevamente, cabe señalar, que estos parámetros pueden ser obtenidos de forma teórica, pero con el objetivo de probar el modelo propuesto, utilizar parámetros ajustados es suficiente.

### ***n*-ésimo estado excitado de Drude**

Para generalizar el procedimiento basado en el modelo de Drude al tratar en simultáneo  $n \in \mathbb{N}$  niveles de excitación, la *oELF* toma la siguiente forma:

$$\eta(\omega) = \frac{P_{4n-3}(\omega)}{P_{4n}(\omega)}, \quad (8)$$

donde  $P_m$  es un polinomio de grado  $m$ . Además,  $P_{4n}$  es un polinomio mónico y consecuentemente:

$$P_{4n}(\omega) = \omega^{4n} + \sum_{k=0}^{2n-1} D_{2k} \omega^{2k};$$

$$P_{4n-3}(\omega) = \sum_{k=2}^{2n} N_{2k-3} \omega^{2k-3},$$

donde  $N_j = N_j(\omega_j, f_j, \gamma_j)$  y  $D_j = D_j(\omega_j, f_j, \gamma_j)$  son los co-

eficientes del polinomio del numerador y del denominador respectivamente. Una extensión al plano complejo junto a la desigualdad triangular en el caso  $|z| > 1$  permiten acotar:

$$|P_{4n}(z)| \leq |z^{4n}| + \sum_{k=0}^{2n-1} |D_{2k}| |z^{2k}| = \mathcal{O}(|z|^{4n}), \quad (9)$$

$$|P_{4n-3}(z)| \leq \sum_{k=2}^{2n} |N_{2k-3}| |z^{2k-3}| = \mathcal{O}(|z|^{4n-3}), \quad (10)$$

mientras que si  $|z| < 1$ :

$$|P_{4n}(z)| \geq |D_0| - |z^{4n}| - \sum_{k=1}^{2n-1} |D_{2k}| |z^{2k}|. \quad (11)$$

Con todas las propiedades enumeradas puede comprobarse que las integrales de la expresión (2) convergen para el modelo de Drude. Particularmente, el denominador de la Ec. (2) puede extenderse utilizando un lazo que es el semicírculo superior de radio  $R$  con el segmento de línea sobre el eje real entre  $-R$  y  $R$  (ver Fig. 2b) como sigue:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega \eta(\omega) d\omega = \int_{\sigma} z \eta(z) dz$$

$$= \lim_{R \rightarrow \infty} \left\{ \int_{-R}^R z \eta(z) dz + \int_{\sigma_R} z \eta(z) dz \right\}.$$

Utilizando las fórmulas (4), (9) y (10), junto con  $\sigma$ ,  $z = R e^{i\theta}$ , y  $\theta \in [0, \pi]$ , el segundo término satisface:

$$\left| \int_{\sigma_R} z \frac{P_{4n-3}(z)}{P_{4n}(z)} dz \right| \leq \pi R R \frac{\mathcal{O}(R^{4n-3})}{\mathcal{O}(R^{4n})} = \mathcal{O}(R^{-1}),$$

lo cual se acerca a cero si  $R$  tiende a infinito, demostrando la convergencia de la integral de línea hacia la integral impropia.

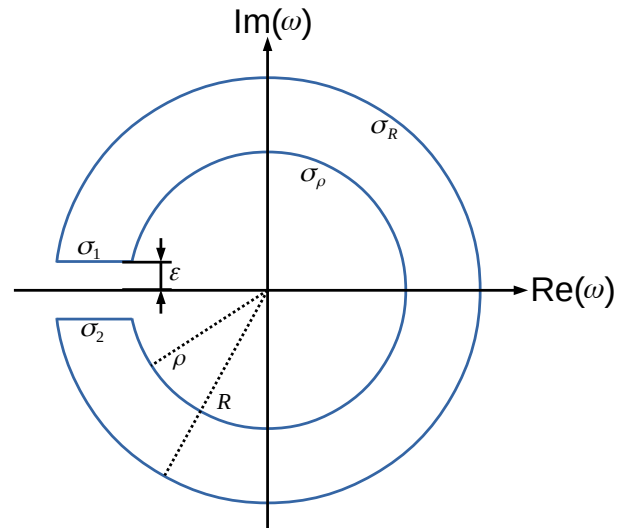


FIG. 1: Curva  $\sigma$  con forma de cerradura en el plano complejo para extender las integrales de las *oELF*.

Observando el numerador de la expresión (2), se observa que si la integral se lleva a cabo en frecuencias reales, no hay posibilidad de extender los límites independientemente de la paridad de la *oELF*. Esto sucede porque el

logaritmo natural, incluso extendido al plano complejo, no tiene paridad ni expansión en serie de Laurent [18]. La integral de la fórmula (2) contiene un factor  $z$  de forma que  $\lim_{z \rightarrow 0} zLn(z) = 0$ , con lo cual la integral puede realizarse utilizando un contorno que eluda la rama no definida  $\Re e(z) < 0$ , como el que se observa en la Fig. 1. Es apropiado mencionar que para llevar a cabo este cálculo, es necesario utilizar  $Ln^2(z)$  (en vez de sólo  $Ln(z)$ ) para obtener la correcta extensión al plano complejo:

$$\int_0^\infty \omega \ln(\omega) \eta(\omega) d\omega = \frac{1}{4\pi i} \int_\sigma z Ln^2(z) \eta(z) dz. \quad (12)$$

Para probar la validez de esta expresión, conviene separar la integral sobre el contorno  $\sigma$  de la Fig. 1 en los siguientes términos:

$$\begin{aligned} & \int_\sigma z Ln^2(z) \eta(z) dz = \lim_{\rho \rightarrow 0} \lim_{R \rightarrow \infty} \left\{ \int_{\sigma_R} z Ln^2(z) \eta(z) dz \right. \\ & + \int_{\sigma_\rho} z Ln^2(z) \eta(z) dz + \int_{\sigma_1} z Ln^2(z) \eta(z) dz \\ & \left. + \int_{\sigma_2} z Ln^2(z) \eta(z) dz \right\}, \end{aligned}$$

para luego evaluarlos separadamente.

Tramo  $\sigma_R$ : en el círculo  $\sigma_R$ ,  $z = Re^{i\theta}$  en donde  $\theta \in [-\pi, \pi]$ . De esta forma, utilizando las Ecs. (4), (9) y (10) se obtiene:

$$\begin{aligned} & \left| \int_{\sigma_R} z Ln^2(z) \eta(z) dz \right| \\ & \leq 2\pi R R \frac{|\ln(R) + i\theta|^2 \mathcal{O}(R^{4n-3})}{\mathcal{O}(R^{4n})} = \mathcal{O}(R^{-1}), \end{aligned}$$

y en el límite  $R \rightarrow \infty$  converge a cero.

Tramo  $\sigma_\rho$ : aquí  $z = \rho e^{i\theta}$  y como  $\rho \rightarrow 0$ , se pueden usar las Ecs. (4), (10) y (11):

$$\begin{aligned} & \left| \int_{\sigma_\rho} z Ln^2(z) \eta(z) dz \right| \\ & \leq 2\pi \rho \rho \frac{(\ln(\rho) + i\theta)^2 \sum_{k=1}^n |N_{4k-3}| \rho^{4k-3}}{|D_0| - \rho^{4n} - \sum_{k=1}^{n-1} |D_{4k}| \rho^{4k}} \\ & \sim \frac{\ln^2(\rho) \rho^{4n-1}}{|D_0|} \end{aligned}$$

que claramente tiende a cero si  $\rho \rightarrow 0$ .

Tramo  $\sigma_1$ : en este segmento de línea,  $z = -\omega + i\varepsilon$ , con  $\omega$  variando entre  $R$  y  $\rho$ . Entonces, si  $\varepsilon$  tiende a cero,  $z$  se aproxima a  $-\omega$  desde el semiplano superior. Más aún, el símbolo de límite  $\lim_{\rho \rightarrow 0}$  puede insertarse bajo el símbolo de integral debido al *teorema de convergencia dominada de*

*Lebesgue* [21], obteniendo:

$$\begin{aligned} & \lim_{\rho \rightarrow 0} \int_{\sigma_1} z Ln^2(z) \eta(z) dz \\ & = \lim_{\rho \rightarrow 0} \int_R^\rho (-\omega + i\varepsilon) Ln^2(-\omega + i\varepsilon) \eta(-\omega + i\varepsilon) (-d\omega) \\ & = \int_0^R \omega (\ln(\omega) + i\pi)^2 \eta(\omega) d\omega, \end{aligned} \quad (13)$$

donde se utilizó  $\eta(-\omega) = -\eta(\omega)$ .

Tramo  $\sigma_2$ : en este caso  $z = -\omega - i\varepsilon$ , con  $\omega$  entre  $\rho$  y  $R$ . Entonces, si  $\varepsilon$  se aproxima a cero,  $z$  tiende a  $-\omega$  desde el semiplano inferior. Aplicando los mismos argumentos que en el segmento  $\sigma_1$  anterior, se obtiene:

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \int_{\sigma_2} z Ln^2(z) \eta(z) dz = - \int_0^R \omega (\ln(\omega) - i\pi)^2 \eta(\omega) d\omega. \quad (14)$$

Finalmente, la adición de los cuatro términos en sus correspondientes límites, las integrales en  $\sigma_\rho$  y  $\sigma_R$  son nulas, y los términos (13) y (14) suman al término con  $\ln(\omega)$ , obteniéndose la expresión (12).

### III. RESULTADOS

#### Modelo de Debye

La *oELF* para el modelo de relajación de Debye puede calcularse a partir de la fórmula (6) utilizando la Ec. (3):

$$\eta(\omega) = \frac{\omega \tau_0 \Delta \varepsilon}{\varepsilon_s^2 + \varepsilon_\infty^2 \tau_0^2 \omega^2}.$$

La tendencia de los integrandos, teniendo en cuenta el comportamiento de la *oELF* para altas frecuencias ( $\omega \rightarrow \infty$ ), implica que existirá una divergencia tanto para numerador como para denominador de la expresión (2) y consecuentemente, dichas integrales no pueden calcularse. Esto debe chequearse, para lo cual se puede extender las integrales al plano complejo utilizando una curva compuesta por un semicírculo de radio  $R$  en el plano superior y el segmento de línea recta sobre el eje real entre  $-R$  y  $R$  (ver Fig 2b), siendo que  $R \rightarrow \infty$ . La divergencia surge sobre el semicírculo, dado que allí  $z = Re^{i\theta}$  con  $\theta \in [0, \pi]$ , y utilizando la relación (4) se satisface:

$$\left| \frac{z^2}{z^2 + 1} \right| \leq \left| \frac{R^2}{R^2 + 1} \right| \rightarrow \left| \int_{\sigma_R} \frac{z^2}{z^2 + 1} dz \right| \leq \pi R \left| \frac{R^2}{R^2 + 1} \right|.$$

Evaluando el límite  $R \rightarrow \infty$  se observa la no convergencia. Más aún, el integrando debería decaer al menos como  $\omega^{-1}$  para altas frecuencias, para que la *oELF* presente un comportamiento asintótico  $\mathcal{O}(\omega^{-2})$  como condición débil para que el modelo propuesto funcione y las integrales puedan converger.

#### Modelo de Drude para el nivel $\tilde{A}^1 B_1$

La primera aproximación consiste en evaluar la *oELF* a partir de la fórmula (7), y luego utilizar la Ec. (3), obteniéndose:

$$\eta(\omega) = \frac{\omega \gamma a}{\omega^4 + b\omega^2 + c},$$

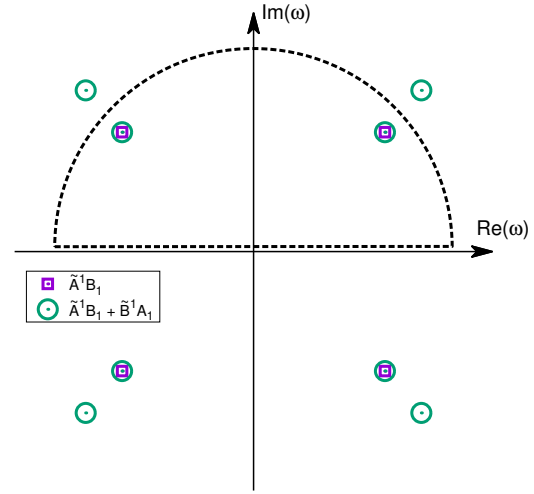
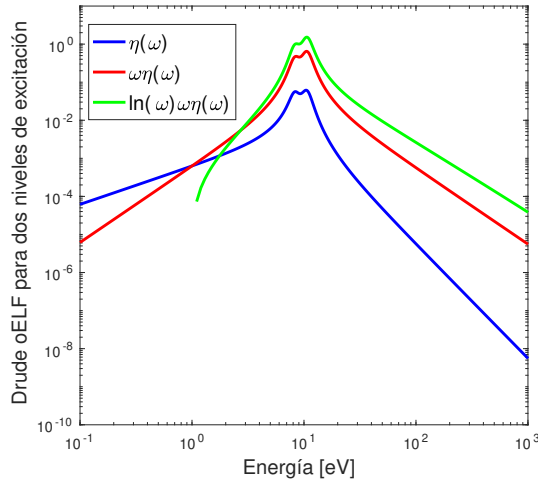


FIG. 2: (a) oELF para el modelo de Drude utilizando dos niveles en simultáneo para el agua líquida:  $\tilde{A}^1B_1$  y  $\tilde{B}^1A_1$ . (b) Polos de la oELF en el plano complejo para uno (cuadrados) y dos niveles en simultáneo (círculos). Semicírculo en el plano superior, para extender las integrales de la fórmula (2).

donde  $a = (\omega_p^2/Z)f$ ,  $b = \gamma^2 - 2a - 2\Omega^2$  y  $c = (\Omega^2 + a)^2$ . Esto preserva la forma de la fórmula (8). Utilizando los parámetros IXS para el primer estado excitado de la molécula de agua líquida [15], el nivel  $\tilde{A}^1B_1$ , las raíces del denominador para esta oELF (que son polos en el plano complejo) están dados por:

$$\omega_j = \pm \left( \frac{\pm(b^2 - 4c)^{1/2} - b}{2} \right)^{1/2}, \quad j = 1, \dots, 4,$$

donde el índice  $j$  toma en cuenta las diferentes combinaciones de signos. Utilizando los mismos parámetros IXS para el nivel  $\tilde{A}^1B_1$  dichos polos son calculados como  $\omega_j = (\pm 8.5393 \pm i 1.0000)$  eV y reportados en la Fig. 2b. Los cuatro dígitos elegidos como significativos se deben a la comparación realizada con el procedimiento de integración numérica. Dos polos se encuentran en el interior del semicírculo en el plano superior, y por lo tanto la integración del denominador de la Ec. (2) puede realizarse con el teorema de los residuos (fórmula (10)) tomando en cuenta sólo los polos del plano superior (ver Fig. 2b).

Por otro lado, el lazo con forma de cerradura de la Fig. 1 utilizada para el denominador en la Ec. (2) encierra los cuatro polos, lo cual implica la evaluación de dos términos más. Utilizando las fórmulas (5) y (12), la contribución del nivel de excitación  $\tilde{A}^1B_1$  al valor de  $\langle I \rangle$  puede calcularse analíticamente, obteniéndose:

$$\langle I \rangle_{\tilde{A}^1B_1} = 10.1938 \text{ eV}.$$

Como se esperaba, estimar  $\langle I \rangle$  considerando sólo el primer nivel de excitación resulta en un valor lejano al típicamente aceptado en la literatura [14, 15, 22-26]. Descripciones teóricas más precisas en términos de las oELF requieren no sólo de la evaluación de varios estados excitados, sino también ionizaciones y un tratamiento exhaustivo del estado fundamental. Dichas evaluaciones podrían llevarse a cabo utilizando el mismo esquema analítico aquí presentado.

### Modelo de Drude para los niveles $\tilde{A}^1B_1 + \tilde{B}^1A_1$

La forma funcional de las oELF al considerar dos niveles en simultáneo, particularmente pensando en las expresiones asociadas a los coeficientes de los polinomios, no es tan simple como para un solo nivel. La Fig. 2a reporta la función de Drude para dos niveles en simultáneo, utilizando los datos IXS para los niveles discretos  $\tilde{A}^1B_1$  y  $\tilde{B}^1A_1$ . Si se requiere de más niveles con parámetros IXS relevantes (Ryd  $A + B$ , Ryd  $C + D$  y las bandas difusas), pueden agregarse cuidadosamente, pero debe remarcarse que considerar dos niveles de excitación producen una oELF de por sí complicada (fórmula (15)), por lo cual el uso de programas de manipulación algebraica se torna indispensable. Para dos niveles, la oELF queda:

$$\eta(\omega) = \frac{[\Gamma B + d - D - \Gamma b]\omega^5 + [\Gamma K + dB - Db - \Gamma c]\omega^3 + [dK - Dc]\omega}{\omega^8 + [2B + \Gamma^2]\omega^6 + [2K + B^2 + 2\Gamma D]\omega^4 + [2BK + D^2]\omega^2 + K^2}, \quad (15)$$

donde:

$$\begin{aligned} b &= -(\omega_1^2 + \omega_2^2 + \gamma_1 \gamma_2) & ; & \quad B = b - a_1 - a_2; \\ c &= \omega_1^2 \omega_2^2 & ; & \quad K = c + a_1 \omega_2^2 + a_2 \omega_1^2; \\ d &= -(\omega_1^2 \gamma_2 + \omega_2^2 \gamma_1) & ; & \quad D = d - a_1 \gamma_2 - a_2 \gamma_1; \\ \Gamma &= \gamma_1 + \gamma_2 & ; & \quad a_j = \frac{\omega_j^2}{Z} f_j. \end{aligned}$$

Este resultado preserva nuevamente la forma de la Ec. (8), pero en este caso el denominador presenta ocho polos, mostrados en la Fig. 2b. Es interesante notar que los primeros cuatro corresponden al primer estado de excitación (5), y los otros cuatro evaluando los parámetros IXS son  $\omega_j = (\pm 11.0411 \pm i 1.3414)$  eV, con  $j = 5, \dots, 8$ . Aplicando el mismo formalismo que para un solo nivel, la contribución simultánea de los dos primeros niveles a la energía media de excitación es:

$$\langle I \rangle_{\tilde{A}^1B_1 + \tilde{B}^1A_1} = 12.5169 \text{ eV}.$$

Como se esperaba, existe un incremento en su valor numérico, pero no es substancial. Todos los niveles discretos y continuos deberían ser tenidos en cuenta para obtener  $\langle I \rangle$

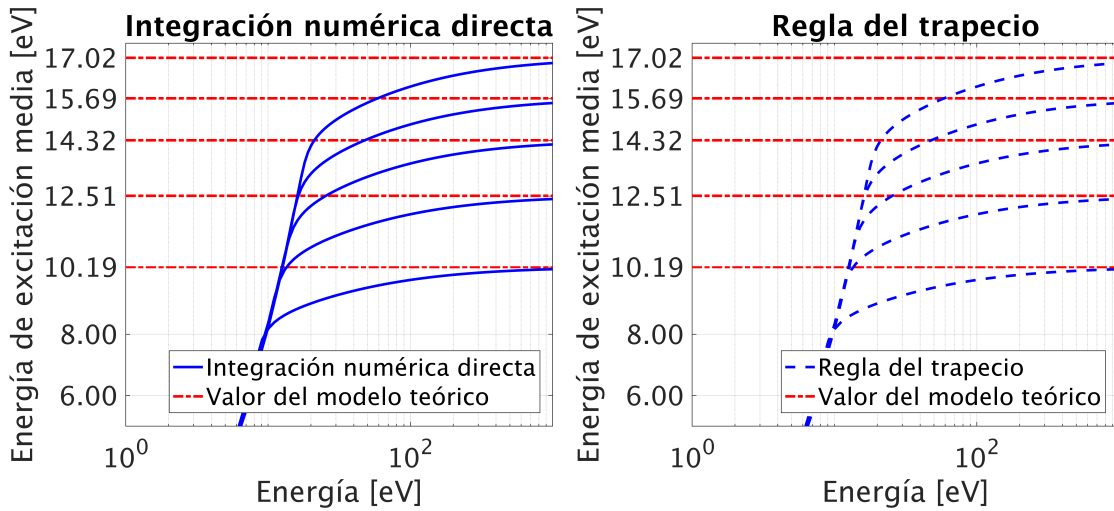


FIG. 3: Integración numérica para estimar el valor de  $\langle I \rangle$ , mostrando convergencia para todos los niveles de excitación utilizados, por el método directo y la regla del trapecio.

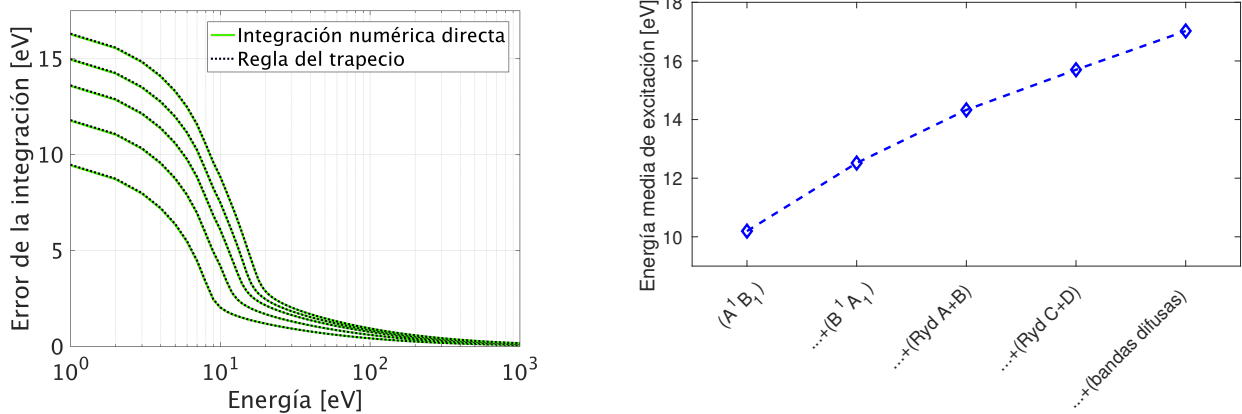


FIG. 4: Izquierda: correspondiente valor de la desviación respecto del valor analítico de  $\langle I \rangle$  para los cálculos numéricos, mostrando convergencia para la adición de cada nivel de excitación. Derecha: evolución del valor de  $\langle I \rangle$  a medida que se agregan las contribuciones de los distintos niveles.

con la magnitud esperada. Incluso se necesita una alta precisión para modelar la capa K. De todas maneras, el cálculo para dos niveles es útil y didáctico para señalar las pautas del método propuesto para obtener  $\langle I \rangle$  de forma analítica. A esto se suman las determinaciones numéricas de  $\langle I \rangle$  presentadas en la siguiente sección, donde se obtienen resultados similares para dos modelos de integración numérica diferentes, y en comparación con los valores teóricos mostrados en esta sección.

### Contribución de todos los niveles de excitación

La aplicación directa del modelo propuesto adicionando uno a uno todos los niveles de los cuales se poseen parámetros IXS, permite las estimaciones analíticas del potencial medio de excitación mostradas en la primer columna de la tabla 1. Para dicha evaluación, se utilizó la Ec. (5) repetidamente mientras se adhieren niveles de excitación, y se calculan los correspondientes polos de la *oELF*. En el gráfico de la derecha en la Fig. 4 puede apreciarse la evolución del valor de  $\langle I \rangle$  a medida que se agregan niveles.

Para poder corroborar estos cálculos analíticos, se realizaron integrales numéricas de la *oELF*, eligiendo un límite de integración  $\omega_{max}$  en la Ec. (2). Como se observa

TABLA 1: Evolución de la energía media de excitación a medida que se agregan niveles de excitación a la *oELF*, estimadas teóricamente y confirmadas por integración numérica con límite de 1 MeV y dos métodos diferentes (el  $\pm$  indica desviación respecto del valor teórico, y no incerteza).

| Estimado analíticamente $\langle I \rangle$ [eV] | Integración numérica directa [eV] | Regla de integración del trapecio [eV] |
|--|-----------------------------------|--|
| 10.1938  | 10.1937 $\pm$ 0.0002              | 10.1937 $\pm$ 0.0002                   |
| 12.5169  | 12.5167 $\pm$ 0.0002              | 12.5167 $\pm$ 0.0002                   |
| 14.3288  | 14.3285 $\pm$ 0.0003              | 14.3285 $\pm$ 0.0003                   |
| 15.6990  | 15.6987 $\pm$ 0.0004              | 15.6987 $\pm$ 0.0004                   |
| 17.0215  | 17.0211 $\pm$ 0.0004              | 17.0211 $\pm$ 0.0004                   |

en la Fig. 3, estas integrales numéricas convergen exactamente al valor teórico calculado a través del teorema de los residuos. Para ello se utilizaron dos métodos de integración, una llamada *integración directa*, que consiste en la suma simple de la función evaluada en cada paso del intervalo de integración; y la típica *regla del trapecio* [27]. Estos métodos presentan velocidades de convergencia diferentes, pero cuanto mayor el límite de integración  $E_{max} = \hbar\omega_{max}$ , más rápido convergen las desviaciones, como se reporta en

el gráfico de la izquierda de la Fig. 4. Estas desviaciones se calculan utilizando el valor teórico exacto (conocido):  $\Delta\langle I \rangle = |\langle I \rangle_{exact} - \langle I \rangle_{num}|$ . El límite de la integración ( $\omega_{max}$ ) fue elegido  $E_{max} = 1$  MeV, lo cual está lejos de los rangos típicos de energía óptica, y el paso para la integración fue elegido como  $\Delta E = 0.1$  eV. Los valores de  $\langle I \rangle$  estimados numéricamente para los cinco niveles utilizados en este trabajo muestran convergencia al valor analítico para ambos métodos de integración, como se reporta en la tabla 1 y en la Fig. 3.

El comportamiento de la desviación del valor de  $\langle I \rangle$  respecto del valor exacto para todos los niveles fue calculado a medida que se avanza en la integración, y la tendencia del valor de  $\langle I \rangle$  de formar una meseta a medida que se agregan niveles, como se muestra gráficamente, evidencia que la contribución de las bandas difusas, tratadas separadamente, debería volverse despreciable. Ambos resultados se encuentran reportados en la Fig. 4.

#### IV. CONCLUSIONES

Se presentó en este trabajo, un marco referencial original para el cálculo de la contribución de los niveles de excitación a la energía media de excitación  $\langle I \rangle$  de los materiales. éste requiere únicamente de parámetros que bien pueden calcularse teóricamente utilizando la mecánica cuántica u obtenerse por medio del ajuste de datos de sección eficaz inelástica experimentales. El cálculo fue satisfactoriamente llevado a cabo para los primeros cuatro niveles de excitación y las bandas difusas de la molécula de agua líquida, y contrastados con estimaciones numéricas que confirman los resultados. Este procedimiento podría repetirse utilizando las funciones de Drude con datos asociados a los niveles de ionización, preservando los datos de excitación para la llamada *función de Drude derivada* que es más pronunciada (“más discreta”). Esta función presenta un comportamiento asintótico de  $\omega^{-2}$  para altas frecuencias, y por esta razón la *oELF* asociada decaerá como  $\omega^{-3}$ , lo cual es típicamente utilizado en la literatura. Es consecuentemente posible realizar todas las integrales involucradas. Tareas futuras incluyen encontrar algún patrón en los polos de la *oELF* en términos de los coeficientes de los polinomios  $\{N_j\}$  y  $\{D_j\}$  (y consecuentemente los parámetros del modelo) que permita llegar a conclusiones más profundas sobre este procedimiento. Sin embargo, debe remarcar que contar con un procedimiento analítico para calcular la energía media de excitación utilizando información específica sobre cada nivel, sustentaría fuertemente el trabajo numérico realizado por Dingfelder, Emfietzoglou y colaboradores al resolver el problema de Bethe.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a CONICET, Argentina, por el financiamiento de la beca interna doctoral de F.A. Geser, según resolución número 4830 (2014). El presente trabajo fue parcialmente apoyado por el proyecto DI-180106 de la Dirección de Investigación de la Universidad de La Frontera, Chile.

#### REFERENCIAS

- [1] N. Bohr. LX. On the decrease of velocity of swiftly moving electrified particles in passing through matter. *Philos. Mag. Series 6* **30**, 581-612 (1915).
- [2] W. Wilson. The quantum-theory of radiation and line spectra. *Philos. Mag. Series 6* **29**, 795-802 (jun. de 1915).
- [3] A. Sommerfeld. Zur Quantentheorie der Spektrallinien. *Annalen der Physik* **356**, 1-94 (1916).
- [4] S. Wang. Generalization of the Thomas-Reiche-Kuhn and the Bethe sum rules. *Phys. Rev. A* **60**, 262-266 (1999).
- [5] H. Bethe. Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie. *Annalen der Physik* **397**, 325-400 (1930).
- [6] R. Jackiw. *Intermediate Quantum Mechanics* 3rd. ISBN: 9780429973277 (CRC Press, 2018).
- [7] F. Bloch. Zur Bremsung rasch bewegter Teilchen beim Durchgang durch Materie. *Annalen der Physik* **408**, 285-320 (1933).
- [8] E. Fermi. The Ionization Loss of Energy in Gases and in Condensed Materials. *Phys. Rev.* **57**, 485-493 (1940).
- [9] R. Ritchie. Energy losses by swift charged particles in the bulk and at the surface of condensed matter. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **198**, 81-91 (1982).
- [10] J. Jackson. *Classical Electrodynamics* 2nd. ISBN: 047130932X (Wiley, 1975).
- [11] L. Landau y E. Lifshitz. *Electrodynamics of Continuous Media* 2nd. ISBN: 9780080302751 (Pergamon Press, 1984).
- [12] M. Inokuti. Inelastic Collisions of Fast Charged Particles with Atoms and Molecules: The Bethe Theory Revisited. *Rev. Mod. Phys.* **43**, 297-347 (1971).
- [13] M. Dingfelder, D. Hantke, M. Inokuti y H. Paretzke. Electron inelastic-scattering cross sections in liquid water. *Radiat. Phys. Chem.* **53**, 1-18 (1999).
- [14] D. Emfietzoglou, R. Garcia-Molina, I. Kyriakou, I. Abril y H. Nikjoo. A dielectric response study of the electronic stopping power of liquid water for energetic protons and a new I-value for water. *Phys. Med. Biol.* **54**, 3451-3472 (2009).
- [15] M. Dingfelder. Updated model for dielectric response function of liquid water. *Appl. Radiat. Isot.* **83**, 142-147 (2014).
- [16] D. Emfietzoglou. Inelastic cross-sections for electron transport in liquid water: A comparison of dielectric models. *Radiat. Phys. Chem.* **66** (2003).
- [17] D. Emfietzoglou, F. A. Cucinotta y H. Nikjoo. A Complete Dielectric Response Model for Liquid Water: A Solution of the Bethe Ridge Problem. *Radiat. Res.* **164** (2005).
- [18] J. Brown y R. Churchill. *Complex Variables and Applications* 8th. ISBN: 9780073051949 (McGraw-Hill Higher Education, 2009).
- [19] P. Debye. Polar molecules. *Journal of the Society of Chemical Industry* **48**, 1036-1037 (1929).
- [20] P. Drude. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik* **306**, 566-613 (1900).
- [21] H. Royden y P. Fitzpatrick. *Real Analysis* ISBN: 9780131437470 (Prentice Hall, 2010).

- [22] R. Garcia-Molina, I. Abril, C. Denton, S. Heredia-Avalos, I. Kyriakou y D. Emfietzoglou. Calculated depth-dose distributions for H<sup>+</sup> and He<sup>+</sup> beams in liquid water. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **267**, 2647-2652 (2009).
- [23] M. J. Berger, M. Inokuti, H. H. Anderson, H. Bichsel, J. A. Dennis, D. Powers, S. M. Seltzer y J. E. Turner. ICRU Report 37 - Stopping Power for Electrons and Positrons. *Journal of the International Commission on Radiation Units and Measurements* (1984).
- [24] M. J. Berger, M. Inokuti, H. H. Andersen, H. Bichsel, D. Powers, S. M. Seltzer, D. Thwaites y D. E. Watt. ICRU Report 49 - Stopping Power and Ranges for Protons and Alpha Particles. *Journal of the International Commission on Radiation Units and Measurements* (1993).
- [25] S. M. Seltzer, J. M. Fernández-Varea, P. Andreo, P. M. Bergstrom Jr., D. T. Burns, I. Krajcar Broni, C. K. Ross y F. Salvat. ICRU Report 90 - Key Data for Ionizing-Radiation Dosimetry: Measurement Standards and Applications. *Journal of the International Commission on Radiation Units and Measurements* (2014).
- [26] E. Bär, A. Andreo P. and Lalonde, G. Royle y H. Bouchard. Optimized I-values for the use with the Bragg additivity rule and their impact on proton stopping power and range uncertainty. *Phys. Med. Biol.* **63** (2018).
- [27] P. DeVries y J. Hasbun. *A First Course in Computational Physics* ISBN: 9780763773144 (Jones & Bartlett Learning, 2011).